

提高 TiO₂ 可见光催化性能的改性方法

盛国栋¹ 李家星¹ 王所伟^{1,2} 王祥科^{1*}

(1. 中国科学院等离子体物理研究所 合肥 230031 ; 2. 山东理工大学化学工程学院 淄博 255049)

摘 要 TiO₂ 光催化技术作为一种环境友好的污染治理技术,在废水废气净化、抗菌环保等领域有着广泛的应用前景。阻碍其应用的是它的大禁带宽度($E = 3.2\text{eV}$),不能有效地利用太阳能,因此研究开发可见光响应的 TiO₂ 就成为当前光催化剂研究的关键课题。目前,国内外关于 TiO₂ 光催化剂的改性技术日益完善,且日趋多样化。本文简单回顾了 TiO₂ 光催化发展历程及其反应机理,概述了提高 TiO₂ 光催化性能的改性技术,主要包括金属离子掺杂、表面贵金属沉积、半导体复合、非金属掺杂以及金属络合物和染料光敏化等方法,可以将只能由紫外光激发的 TiO₂ 光催化反应红移到可见光区域进行。针对各种改性方法列举了国内外应用的具体实例,提出 TiO₂ 的改性是提高光催化反应效率的关键。同时,对 TiO₂ 光催化技术目前存在的问题和发展前景做了简单的总结和展望。

关键词 TiO₂ 光催化 掺杂 光敏化

中图分类号:O643.3;O614.4 文献标识码:A 文章编号:1005-281X(2009)12-2492-13

Modification to Promote Visible-Light Catalytic Activity of TiO₂

Sheng Guodong¹ Li Jiaxing¹ Wang Suowei^{1,2} Wang Xiangke^{1*}

(1. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract As an environmentally friendly pollution management technology, TiO₂ photocatalytic technique has a great potential for application as catalysts in the purification of waste water and exhaust gas, the sterilization and environment protection. However, its large energy band gap limits the practical application in the case of natural solar light. The development of visible light responsive TiO₂ is one of the most important subjects of the research. The domestic and foreign modifications of TiO₂ photocatalysts have improved steadily and diversely. In this paper, the development and mechanism of TiO₂ photocatalysis are reviewed. The methods for promoting the visible light photocatalytic activity of TiO₂ including metal doping, surface deposition of precious metals, semiconductor coupling, nonmetal doping, metal complex and dye sensitizing are discussed, all of which can allow for a UV-light activated photocatalytic reaction under visible light. In addition, some examples are cited, which indicate that the highlight for improving the photocatalytic efficiency is the modification of TiO₂. Finally, the prospects and existing problems of TiO₂ photocatalysis technology are also addressed.

Key words TiO₂; photocatalysis; doping modification; photosensitize

Contents

1 Introduction

2 Mechanism of TiO₂ photocatalysis

3 Methods for promoting the visible light photocatalytic activity of TiO₂

收稿:2008年11月,收修改稿:2009年1月

* Corresponding author e-mail: xkwang@ipp.ac.cn

- 3.1 Metal doping
- 3.2 Surface deposition of precious metals
- 3.3 Semiconductor coupling
- 3.4 Nonmetal doping
- 3.5 TiO₂ photosensitize
- 4 Prospects

1 引言

1972 年,日本科学家 Fujishima 等^[1]首先在 *Nature* 上报了光电池中光辐射 TiO₂ 单晶电极,可持续发生水的氧化还原反应并光解产生 O₂ 和 H₂ 的现象(见图 1),揭开了多相光催化研究具有里程碑意义的一页。

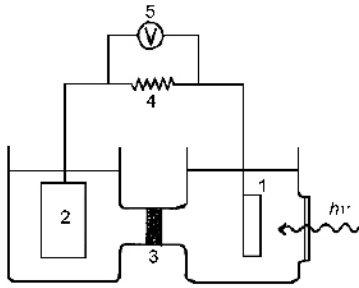


图 1 光解水电化学装置(1. TiO₂ 电极 2. Pt 电极)^[1]

Fig. 1 Electrochemical cell in which the TiO₂ electrode is connected with a platinum electrode^[1]

1976 年,加拿大科学家 Carey 等^[2]报道了 TiO₂ 悬浮液在紫外光照射下可使难降解的持久性有机污染物多氯联苯脱氯,研究结果表明在 TiO₂ 悬浮液中,浓度约为 50 μg/L 的多氯联苯经过半小时的光照反应可全部脱氯,中间产物中没有检测到联苯。这一重大发现使得 TiO₂ 光催化降解有毒有机污染物成为一个新的研究课题。随后,美国科学家 Frank 等^[3,4]于 1977 年首次报道了用氙灯作光源,用 TiO₂ 粉末光催化降解含 CN⁻ 和 SO₃²⁻ 的溶液,研究发现 TiO₂ 能有效催化氧化 CN⁻ 和 SO₃²⁻。这一具有划时代意义的工作第一次提出了污水治理的新技术,由此开辟了 TiO₂ 光催化技术在环保领域的潜在应用前景,继而带来了污水治理的技术革命。

与传统污染治理技术相比, TiO₂ 光催化技术受到广大学者高度重视的原因主要有^[5-11]: 首先, TiO₂ 光催化是低温深度反应技术,光催化反应可在室温下将水、空气和土壤中有机污染物完全氧化并且矿化成无毒的二氧化碳和水等产物;而传统的高温焚烧技术则需要极高的温度下才可能把污染物降

解,即使用常规的催化氧化方法也需要几百摄氏度的高温;而且,目前广泛使用的活性炭吸附法只是将污染源转移,并没有使污染物彻底分解,而且吸附剂在吸附后通常不可避免地带来净化效率显著下降、吸附剂需后处理、二次污染等问题。其次, TiO₂ 光催化可利用太阳光作为光源来激发 TiO₂ 光催化剂,驱动氧化-还原反应的发生,从而达到降解污染物的目的。从能源利用角度来看,这一特征使得 TiO₂ 光催化技术更具魅力。再次, TiO₂ 光催化反应可以在水介质以及很宽的 pH 值范围内进行,以 O₂、H₂O₂ 等绿色氧化剂氧化降解污染物,无须化学氧化。对有机污染物降解速率是:杂原子 > 芳环 > 烷基链,这与常规的生物处理技术恰好相反。因此 TiO₂ 光催化技术更适合于毒性大的有机氯农药、多环芳烃、染料、全氟辛基磺酸盐等难降解持久性有机污染物的处理。此外,光催化还原在室温下对净化受无机重金属离子污染的废水及回收贵金属亦有显著效果。我们相信,在不久的将来, TiO₂ 光催化技术在全球的环境保护和污染治理中将扮演重要的角色。

自 Oillis 等^[5]在 1985 年发表了第一篇关于 TiO₂ 光催化技术应用于污水治理方面的综述以来,有关 TiO₂ 光催化技术在环境治理方面的应用尤其是光催化氧化降解难降解有毒有机污染物的研究工作取得了重大进展,涌现出了众多研究报道。Oillis 等^[5,6]详细阐述了 TiO₂ 光催化氧化技术对表面活性剂、氯代芳烃、杀虫剂与除草剂的降解效果,从污染治理这一个方面对 TiO₂ 光催化氧化技术的应用进行了评述。Hoffmann 等^[8]于 1995 年详尽介绍了 TiO₂ 光催化氧化技术在整个环境保护领域的应用情况。

目前,国内外均有大量关于 TiO₂ 光催化技术的综述见于报道。国外主要有加利福尼亚理工研究所 Keck 实验室的 Hoffmann 等^[8],美国匹兹堡大学 Yates 等^[9,10],加利福尼亚大学 Mao 等^[11]。国内主要有中国科学院化学所光化学重点实验室的赵进才研究组^[12,13],福州大学光催化研究所付贤智研究组^[14,15],清华大学环境科学与工程系余刚研究组^[16],南京大学环境材料与再生能源研究中心邹志刚研究组^[17,18],中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室胡春研究组^[19]。这些综述分别从 TiO₂ 光催化材料的制备、表征和性质,光催化反应热力学和动力学以及反应机理, TiO₂ 光催化应用于污染物降解等不同角度介绍了 TiO₂ 光催化技术,对其发展起到了推动作用。本文从提高可见光催化性能

的角度对 TiO₂ 光催化技术做了简要的回顾,希望对促进国内 TiO₂ 光催化技术在污染治理中的应用有所帮助。

2 TiO₂ 光催化机理

TiO₂ 纳米粒子具有能带结构,一般由能量低、填满电子的价带(valence band, VB)和能量高、没有电子的导带(conduction band, CB)组成,价带和导带之间存在禁带。当能量大于 TiO₂ 禁带宽度的光照射到 TiO₂ 上时,价带电子吸收光的能量并跃迁到导带,从而在价带内产生电子和空穴,光生电子和空穴由价带内部迁移到表面,并与存在于周围的氧和水反应产生活性氧物种。这些活性氧物种具有强的氧化能力,可夺取 TiO₂ 颗粒表面被吸附物质或溶剂中的电子,使原本不吸收光的物质被活化氧化,电子受体通过接受表面电子而被还原^[20-25]。图 2 所示即为 TiO₂ 半导体体相与表面的光物理和光化学过程^[24],该过程可以用如下反应式表示^[24,25]:

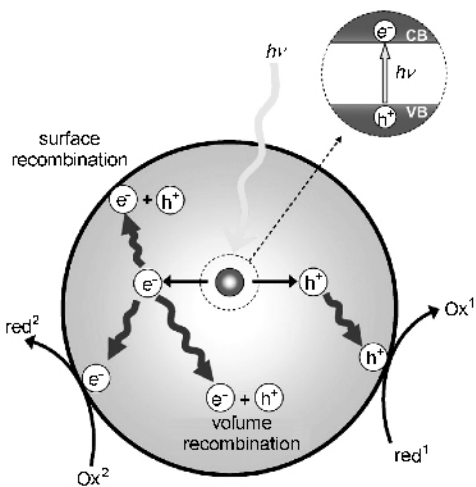
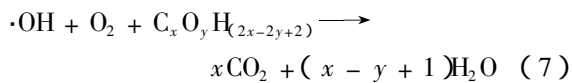
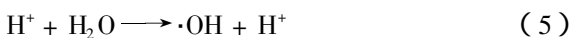
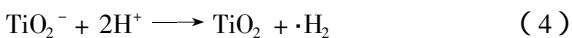
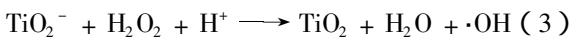
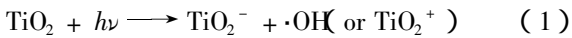
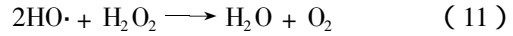
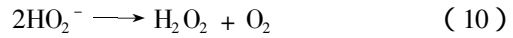
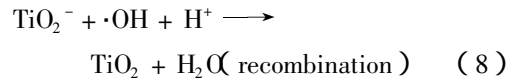


图 2 光催化过程中被激发的 TiO₂ 粒子体相与表面的光物理和光化学过程^[24,28,29]

Fig. 2 Schematic of photophysical and photochemical processes over photon activated TiO₂^[24,28,29]



从以上机理反应方程式可以发现,TiO₂ 光催化氧化降解有机污染物实质上是一种自由基反应。另外,TiO₂ 作为光催化剂具有以下两个特点:一是无毒、不溶解性、稳定性好;二是 TiO₂ 具有金红石、锐钛矿和板钛矿三种晶型。板钛矿是自然存在相,合成比较困难,而金红石和锐钛矿合成相对比较容易。

通常情况下,用作光催化的 TiO₂ 主要以锐钛矿型和金红石型为主,其中锐钛矿型 TiO₂ 的光催化活性最高^[26]。锐钛矿型和金红石型的晶型结构均由相互连接的 TiO₂ 八面体组成,两者的差别在于八面体的畸变程度和八面体间相互连接的方式不同。图 3 所示为两种 TiO₂ 晶型的结构单元^[10,26,27],每个 Ti⁴⁺ 被 6 个 O²⁻ 构成的八面体所包围。金红石型 TiO₂ 的八面体不规则,略微显斜方晶;锐钛矿型 TiO₂ 的八面体呈明显的斜方晶畸变,其对称性低于金红石型 TiO₂。金红石型 TiO₂ 中的每个八面体与周围 10 个八面体相连,而锐钛矿型 TiO₂ 中的每个八面体与周围 8 个八面体相连。这些结构上的差异导致了两种晶型有不同的质量密度及电子能带结构。锐钛矿型的质量密度略小于金红石型,带隙略大于金红石型。金红石型 TiO₂ 比表面积小,对 O₂ 的吸附能力差,因此光生电子和空穴容易复合,光催化性能受到很大影响。

TiO₂ 以其优良的抗化学和光腐蚀性能、价格低

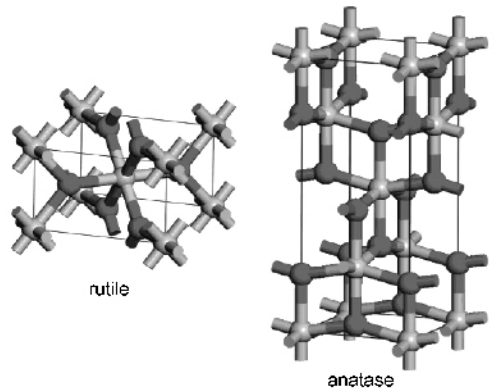


图 3 金红石型(左)和锐钛矿型(右)TiO₂ 的结构^[10]

Fig. 3 Bulk crystal structure of rutile and anatase^[10]

廉等优点而成为重要的光催化剂, TiO₂ 在光催化和光电转换方面的应用前景十分广阔。但从利用太阳光的效率来看, 还存在以下主要缺陷: 一方面是 TiO₂ 的光吸收波长范围狭窄, 主要在紫外区, 利用太阳光的比例低; 另一方面是 TiO₂ 光生载流子的复合率很高, 导致量子效率较低。因此研究开发具有可见光响应的 TiO₂ 光催化剂就成为光催化研究的焦点之一。多年来, 来自美国、日本、中国等国的研究者们围绕提高 TiO₂ 可见光催化性能进行了广泛而深入的研究。目前, TiO₂ 可见光催化的研究已经取得了显著的进展, 金属离子掺杂、表面贵金属沉积、半导体复合、非金属掺杂以及金属络合物和染料光敏化等方法都不同程度地实现了 TiO₂ 的可见光催化性能。

3 提高 TiO₂ 光催化性能的改性技术

纳米 TiO₂ 在环境治理和能源开发等方面得到了广泛的应用。纳米 TiO₂ 的晶体是近似的空间点阵结构, 在结构上存在着缺陷, 当有微量杂质掺入晶体时, 可能形成杂质置换缺陷, 这些掺杂对 TiO₂ 的光催化活性起着重要的作用。研究表明, 通过对 TiO₂ 材料沉积贵金属或其他金属氧化物、硫化物, 掺杂无机离子、光敏化剂以及表面还原处理等方法引入杂质或缺陷, 有助于改善 TiO₂ 的光吸收, 提高稳态光降解量子效率及光催化性能。

3.1 金属离子掺杂

金属离子是电子的有效接受体, 可以捕获 TiO₂ 导带中的电子, 掺杂金属离子可在 TiO₂ 晶格中引入缺陷或改变结晶度。由于金属离子对电子的争夺减少了 TiO₂ 表面光生电子和空穴, 延长了光生电子和空穴复合的时间, 从而达到了提高 TiO₂ 光催化活性的目的。不仅如此, 由于许多金属离子具有比 TiO₂ 更宽的光吸收范围, 可将吸收光进一步延伸到可见光区, 有望实现将太阳光作为光源。

到目前为止, 研究者们几乎讨论了所有金属离子包括碱金属、碱土金属、过渡金属和稀土金属等, 其改性原理多是基于金属离子掺杂引发纳米 TiO₂ 晶格畸变, 形成电子捕获陷阱, 进而达到分离电子空穴的目的^[30-46]。从金属离子掺杂研究来看, 一定浓度梯度的离子分布/扩散, 有利于电子空穴的分散及分离, 因而更能够提高纳米 TiO₂ 的光催化性能。Choi 等^[40-42]以氯仿氧化和四氯化碳还原为模型反

应, 研究了包括 19 种过渡金属离子 V³⁺, V⁴⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Ga³⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Mo⁵⁺, Ru³⁺, Rh³⁺, Sn⁴⁺, Sb⁵⁺, Ta⁵⁺, Re⁵⁺ 和 Os³⁺ 及 Li⁺, Mg²⁺, Al³⁺ 掺杂纳米 TiO₂ 的光催化效果。研究结果表明: 掺杂 0.1%—0.5% 的 Fe³⁺, Mo⁵⁺, Ru³⁺, Os³⁺, Re⁵⁺, V⁴⁺ 及 Rh³⁺ 后大大提高了 TiO₂ 的光催化氧化-还原性能, 具有闭壳层电子构型的金属如 Li⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Ga³⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺ 等的掺杂影响很小; 然而, 掺杂 Co³⁺ 和 Al³⁺ 会降低对四氯化碳和氯仿的光催化氧化活性。另外, 掺杂剂浓度对光催化活性也有很大的影响, 存在一个最佳浓度值。通常情况下低浓度是有益的, 而高浓度则不利于反应的进行, 但浓度太低时(低于最佳浓度), TiO₂ 中由于缺少足够的陷阱, 也不能最大限度提高催化活性。Anpo 等^[47]用高能注入法的研究证实 V、Cr、Mn、Fe 及 Ni 的注入可将 TiO₂ 的光谱响应范围拓展到可见光区, 其红移的程度不仅取决于过渡金属离子的注入量, 而且与所注入的过渡金属类型密切相关。其红移程度的排序为: V > Cr > Mn > Fe > Ni, 过渡金属掺杂可使 TiO₂ 利用太阳能的效率提高 20%—30%。Fuerte 等^[48]研究了 V、Cr、Nb、Mo、W、Mn、Fe、Ni、Ce 等过渡金属掺杂 TiO₂ 的可见光催化活性, 结果显示掺杂 TiO₂ 的光催化活性要比 TiO₂ 好。Zhao 等^[49]报道了 Pt 改性 TiO₂ 在可见光条件下降解染料磺酰罗丹明(SRB) 的研究。结果表明 Pt-TiO₂ 的光催化性能是 TiO₂ 的 3 倍。Yu 等^[50]以甲基蓝降解为模型反应, 研究了 Cr 掺杂介孔 TiO₂(Cr-TiO₂) 的可见光催化性能, 与 TiO₂ 相比, Cr-TiO₂ 的光催化效果更好。Zhu 等^[51]用非水解溶胶-凝胶法制备出了 Fe 掺杂介孔 TiO₂(Fe-TiO₂) 的可见光催化剂, 甲基蓝降解实验表明用非水解溶胶-凝胶法制备的 Fe-TiO₂ 的可见光催化效果比没有掺杂的 TiO₂ 要好, 同时也比用传统溶胶-凝胶法制备的 Fe-TiO₂ 要好。Iwasaki 等^[52]的研究表明: Co、Cu 和 Fe 在影响 TiO₂ 的光催化性能方面有类似的作用。由此我们可以推断, 这类具有多个能级的中间价态金属离子在提高 TiO₂ 光催化性能方面具有更大的优势。另外, 离子半径也是一个重要的影响因素。这些研究工作丰富了人们对 TiO₂ 光催化技术的认识, 为实现 TiO₂ 光催化技术的产业化提供了更深刻的科学依据。

基于稀土元素优良的特性和 TiO₂ 的各种局限性, 近年来众多国内外学者报道了大量关于稀土元

素掺杂改性 TiO_2 的可见光催化剂,并取得了一定的成果。Ranjit 等^[53]通过溶胶-凝胶法合成了镧系稀土元素氧化物掺杂改性 TiO_2 的光催化 $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Pr}$ 和 Yb),并以降解水杨酸和 *t*-肉桂酸为模型反应,研究了其吸附和光催化性能。研究结果表明,掺杂后的 $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂能使水杨酸和 *t*-肉桂酸降解并完全矿化,且其对水杨酸和 *t*-肉桂酸的吸附量比未掺杂镧系稀土元素的 TiO_2 催化剂分别高出了 3 倍和 2 倍。他们进一步指出,镧系稀土元素掺杂有助于提高 TiO_2 的光催化性能,是因为镧系稀土离子与有机污染物在光催化剂表面形成了路易斯酸-碱络合物。Xu 等^[54]以亚硝酸为模型污染物,系统研究了稀土离子掺杂改性 TiO_2 (RE/TiO_2 , $\text{RE} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) 的光催化性能。研究发现,与未改性的 TiO_2 相比,在 TiO_2 中掺杂适量的稀土离子可以将 TiO_2 的光谱响应范围扩展到可见光区,同时可以有效地抑制光生电子和空穴的复合。另外,稀土离子掺杂也可以增大 TiO_2 对 NO_2^- 的吸附量,从而提高其可见光催化性能。同时,稀土离子的掺杂量也是影响光催化性能的一个重要因素,当稀土离子的掺杂量为 0.5% 时,可以最有效地实现光生载流子的分离,故光催化效果最佳。他们还发现在所有研究的稀土离子中, Gd^{3+} 掺杂的光催化效果最理想,这是因为 Gd^{3+} 掺杂提高了界面电子的转移速率。Xie 等^[55]使用化学共沉淀-胶溶-水热法制备出了 Ce^{4+} 改性的 TiO_2 ($\text{Ce}^{4+}-\text{TiO}_2$)。染料 X-3B 的降解实验表明其光催化性能显著提高。Su 等^[56]使用超声法制备出了 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2-\text{TiO}_2$ 可见光催化剂,罗丹明和 4-氯苯酚降解实验表明其有很好的可见光催化性能。 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 通过金属-配体的电荷转移反应形成 $\text{Pt}(\text{IV})$ 和 NO_3^{2-} 中间体从而引发了可见光催化反应。我国稀土资源丰富,同时稀土性价比高,可重复利用,无二次污染,是环境友好材料,因此开发稀土掺杂 TiO_2 可见光催化剂对我国环境和经济可持续发展具有重要意义。

掺杂金属离子提高 TiO_2 光催化性能的机制可概括为以下几个方面^[57]:首先,掺杂可以形成捕获中心,价态高于 Ti^{4+} 的金属离子捕获电子,价态低于 Ti^{4+} 的金属离子捕获空穴,抑制 h^+/e^- 的复合;其次,掺杂可以形成掺杂能级,使能量较小的光子能够激发掺杂能级上捕获的电子和空穴,提高光子的利用率;再次,掺杂可造成晶格缺陷,有利于形成更多的 Ti^{4+} 氧化中心。但是,关于掺杂能级的形成机理,

即掺杂能级的来源,目前还没有达成共识。

3.2 表面贵金属沉积

贵金属的离子半径比较大,无法进入 TiO_2 晶格,但可以通过浸渍还原、表面溅射等方法在 TiO_2 光催化剂表面沉积贵金属,使贵金属粒子形成原子簇沉积在 TiO_2 表面,从而改变 TiO_2 的表面性质,其光催化性能也会随之发生变化^[58-61]。这是在 TiO_2 中添加 Pt 以光解水时首先发现的^[58]。在 TiO_2 光催化剂的表面沉积适量的贵金属有两个作用:有利于光生电子和空穴的有效分离以及降低还原反应(质子的还原、溶解氧的还原)的超电压。贵金属对 TiO_2 光催化剂的表面修饰是通过改变电子分布来实现的^[59]。当 TiO_2 表面和贵金属接触时,载流子重新分布,电子从费米级较高的 *n*-半导体 TiO_2 转移到费米能级较低的贵金属,直到它们的费米能级相同。电子从 TiO_2 向金属粒子的迁移,增加了 TiO_2 粒子的表面酸性;同时,在 TiO_2 表面靠近金属粒子界面一侧形成一空间电荷层,这一空间电荷层的存在有利于光生电子向金属和 TiO_2 界面的迁移^[60,61]。从而抑制了光生电子和空穴的复合,提高了光催化活性。

目前研究最多的沉积贵金属是第 VIII 族的 Pt^[62-68]。此外,Ag^[33,69-73],Ru^[74,75],Pd^[76-80],Au^[81-85] 等贵金属也均被用来修饰 TiO_2 ,这些贵金属的沉积普遍地提高了 TiO_2 的光催化性能,包括水的分解、有机物的氧化以及重金属的还原等。Fu 等^[62]研究表明,表面沉积铂后, TiO_2 的光催化活性大大提高,对苯的转化率和矿化率均有极大的提高,使气相光催化过程的量子效率和总能量的利用率得到显著改善。并且铂沉积方法的控制和沉积量的多少对 TiO_2 的光催化活性有较大的影响,一般来说,铂的含量在 0.1%—1%(质量分数)对提高 TiO_2 的光催化活性有利。Hermann 等^[86]通过在水溶液中光催化还原氯铂酸、氯铂酸钠、六羟基铂酸等,可使铂沉积在 TiO_2 表面,细小铂颗粒的聚集,形成电子积累的中心。在碳氢化合物如环己烷的光降解中,他们发现 TiO_2 上 Pt 的沉积会影响催化活性,沉积量是较为重要的因素,沉积量过大将引起电子和空穴的快速复合。当铂的沉积量为 0.1%—1%(质量分数)时,晶粒铂对 TiO_2 的自由电子有最佳的吸引,从而增加了光催化活性。在利用金属修饰以提高 TiO_2 光催化活性时,必须选择合适的金属沉积量,对 Pt 修饰来说,最佳金属沉积量为 1%(质量分数)。Wang 等^[61]的研究

发现, 过量 Au 的沉积不利于 TiO₂ 光还原亚甲基蓝活性的进一步提高。

除了单纯的金属修饰方法之外, 也可以结合其他的修饰方法共同对 TiO₂ 纳米粒子进行修饰, 以提高 TiO₂ 光催化性能。Zhang 等^[60]的研究表明, Nb 降低了 TiO₂ 纳米粒子光催化分解 CHCl₃ 的活性, 但 Nb 离子掺杂的 TiO₂ 纳米粒子表面沉积少量的金属 Pt 粒子, 可以提高 TiO₂ 光催化分解 CHCl₃ 的活性。这说明将贵金属沉积与其他修饰方法结合, 可以更好地改善 TiO₂ 的光催化性能。

3.3 半导体复合

半导体复合是提高 TiO₂ 光催化性能的一种有效手段。由一种与 TiO₂ 禁带宽度不同的半导体进行复合, 由于不同半导体的价带、导带和带隙不一致而发生交叠, 从而有利于实现光生电子和空穴的有效分离, 抑制 h⁺/e⁻ 的复合, 提高 TiO₂ 光量子产率和光催化效率, 扩展 TiO₂ 的光谱响应范围^[87]。从本质上看, 半导体复合可以看成是一种颗粒对于另一种颗粒的修饰, 复合方式包括简单的组合、掺杂、多层结构和异相组合等。

图 4 形象地说明了 M_xN_y (M = Zn, Cd, Sn 等, N = O, S 等)-TiO₂ 复合半导体的光激发过程。当激发光的能量小于 TiO₂ 的禁带宽度时, 它不能直接激发 TiO₂ 部分的电子, 但是 M_xN_y 的禁带宽度比 TiO₂ 的禁带宽度小, 它可以激发 TiO₂ 部分的电子, 空穴继续保留在 TiO₂ 中, 但是电子在这个过程中将会转移到 TiO₂ 的导带上, 电子从 TiO₂ 到 M_xN_y 的过程中增加了电荷分离的效率。选取 TiO₂ 复合物的原则是 Spanhel 等^[88]提出的“夹心结构”: 首先, 复合物的禁带宽度要尽可能比 TiO₂ 的禁带宽度窄, 从而使 TiO₂ 复合催化剂吸收光谱发生红移, 提高 TiO₂ 的可见光

催化活性和太阳能的利用率; 其次, 复合物的导带位置高低要适合, 能有效促进光生电子和空穴的分离, 提高光量子效率。

近年来, 各国学者对各类半导体修饰 TiO₂ 的可见光催化性能进行了大量研究, 如 CdS-TiO₂^[89-97]、SnO₂-TiO₂^[98-104]、SiO₂-TiO₂^[105-110]、WO₃-TiO₂^[111, 112]、Al₂O₃-TiO₂^[74]、ZnO-TiO₂^[113-116]、MnO₂-TiO₂^[117]、Bi₂O₃-TiO₂^[118]、Fe₂O₃-TiO₂^[119]、ZnS-TiO₂^[120]、Fe₃O₄-TiO₂^[121]、In₂O₃-TiO₂^[122] 等, 其中研究最为广泛深入的是 CdS-TiO₂ 和 SnO₂-TiO₂ 体系。所有这些体系的研究均表明, 复合半导体比单个半导体 TiO₂ 具有更高的催化活性。Peter 等^[123]通过自组装方法, 将 CdS 量子点引入到纳米晶 TiO₂ 电极中, 光谱和光电化学实验表明 CdS 粒子的尺寸、形貌和吸收边都可以有效得到控制。同时, TiO₂ 电极可以被 CdS 量子点有效光敏化。Yu 等^[124]使用溶剂热法, 在微乳液介质中用窄带半导体 CdS 修饰宽带半导体 TiO₂ 时发现, CdS 覆盖在 TiO₂ 表面能明显提高它对甲基蓝的可见光催化降解效率。另外, 在 CdS-TiO₂ 复合半导体中, 检测到了 Ti³⁺ 的 ESR 信号, 而在纯 TiO₂ 中, 没有检测到 Ti³⁺ 的 ESR 信号, 这表明 CdS 复合有效地实现了光生电子由 CdS 的导带到 TiO₂ 的导带的转移。Ho 等^[125]使用原位光还原沉积法, 将窄带半导体 MoS₂ 和 WS₂ 引入宽带半导体 TiO₂ 中形成了复合半导体可见光催化剂。由于这两类半导体的导带、价带不一致而发生交叠, 从而提高光生载流子的分离效率, 扩展了 TiO₂ 的光谱响应范围。甲基蓝和 4-氯苯酚降解实验表明 MoS₂ 和 WS₂ 复合大大提高了 TiO₂ 的可见光催化活性。半导体纳米粒子复合 TiO₂ 后的性质并不是单个纳米粒子性质的简单加和, 而是具有更优异的性能, 在 TiO₂ 光催化治理废物方面有很好的应用前景。

3.4 非金属掺杂

V³⁺, V⁴⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Ga³⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺ 等许多金属的掺杂可以使 TiO₂ 的光谱响应范围扩展到可见区, 但在大多数情况下不能产生光电流或引发化学反应^[126]。另外, 有些金属掺杂的 TiO₂ 在热力学上不稳定, 并容易引起重组中心的增加, 因而使得光吸收效率较低, 于是许多研究者选择可与钛原子形成共价键的非金属原子对 TiO₂ 进行掺杂。

2001 年, *Science* 报道了日本科学家 Asahi 等^[127]

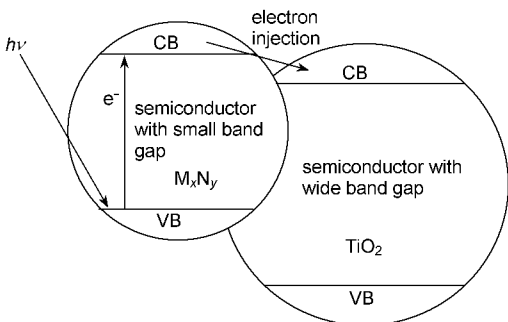


图 4 复合半导体的电子注入过程^[87]

Fig. 4 Electron injection process in composite semiconductors^[87]

用非金属 N 掺杂 TiO₂ 制备光催化剂 TiO_{2-x}N_x 的研究。他们采用 RF 磁控溅射法在不同气氛热处理下制备了氮离子取代部分氧位置的 TiO_{2-x}N_x 黄色透明薄膜,将光催化剂 TiO₂ 的光激发波长扩展到 400—520nm 的可见光区(见图 5),并保持其紫外光区光催化活性不变。甲基蓝和乙醛降解实验证明此光催化剂在紫外光和可见光下都显示出较高的光催化活性(见图 6)。XPS 实验表明氮离子可以取代 TiO₂ 晶格中的部分氧,在晶格中形成 N⁻,形成的受主能级位于价带之上,价电子可先热激发到 N²⁻ 上形成 N³⁻,然后再激发到导带,使其吸收带产生红移。表明形成新的掺杂能级后,禁带变窄,使 TiO₂ 光催化剂在可见光区域具有高的光催化活性。同时,Asahi 等^[127]提出了使掺杂 TiO₂ 具有可见光催化活性所必须具备的三个条件(1)为了吸收可见光,应在 TiO₂ 禁带内形成新的杂质能级(2)为维持光还原活性,杂质能级应和 TiO₂ 电位相近,或至少比 H₂/H₂O 的高(3)为了光激发载流子跃迁到反应位置,要求杂质能级与 TiO₂ 能带杂化。根据这个假设,他们通过电子密度函数理论计算,预言 C 掺杂 TiO₂ 不可能具有可见光活性,原因是掺 C 形成的新态带隙不匹配。

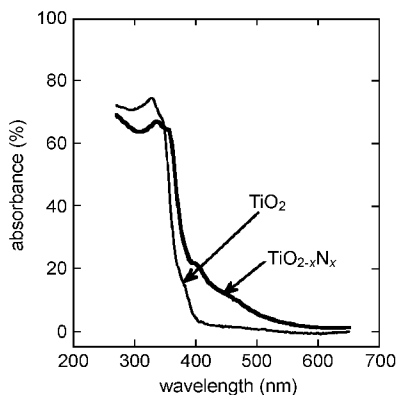


图 5 TiO_{2-x}N_x 和 TiO₂ 薄膜 UV-vis 吸收谱^[127]

Fig. 5 UV-vis spectra of TiO_{2-x}N_x and TiO₂^[127]

然而,2002 年美国科学家 Khan 等^[128]的研究却对此预言提出了挑战,他们通过控制 CH₄ 和 O₂ 流量,在 850℃ 火焰中灼烧金属钛片,获得 C⁴⁻ 掺杂的 TiO₂ 膜,XPS 实验结果表明制备的 C 掺杂 TiO₂ 化学组成为 TiO_{1.85}C_{0.15},其禁带宽度缩减至 2.32eV,吸收边红移至 535nm(见图 7),光分解水实验表明 C 掺杂 TiO₂ 光化学转化效率比未掺杂 TiO₂ 提高了近 8 倍。Asahi 等^[127]和 Khan 等^[128]关于 N 和 C 掺杂改性

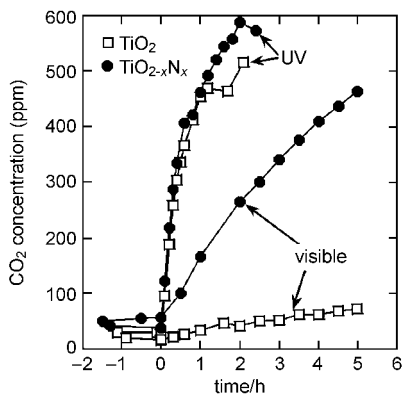


图 6 乙醛光催化分解特性^[127]

Fig. 6 Photocatalytic property of acetaldehyde^[127]

TiO₂ 的研究开辟了非金属掺杂改性 TiO₂ 可见光催化剂研究的新领域,无疑是一项开创性工作。之后,各国科学家对 N^[127,129], C^[128,130-132], S^[132-138], F^[134,139-140], I^[141-145], Cl^[146], I^[147], B^[148-151], Si^[152-154] 等非金属元素掺杂 TiO₂ 的改性可见光催化剂展开了系统而深入的研究,成为最近光催化研究中的一个亮点。

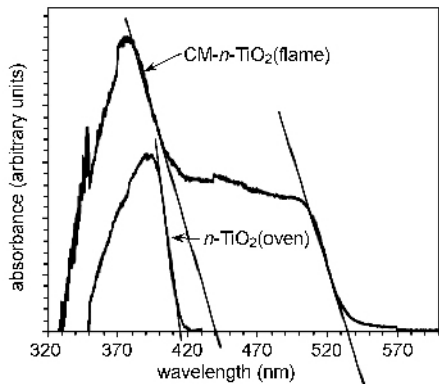


图 7 CM-TiO₂ 和 TiO₂ 薄膜 UV-vis 吸收谱^[128]

Fig. 7 UV-vis spectra of CM-TiO₂ and TiO₂^[128]

Kitano 等^[129]以 N₂/Ar 混合气为溅射气,采用射频磁溅射(RF-MS)沉积法制备出了 N 取代 TiO₂(N-TiO₂) 薄膜,研究表明其吸收带移至 550nm 的可见区,可见光催化性能显著提高。Sakthivel 等^[130]以 TiCl₄ 和氢氧化四丁基铵为原料,通过水解、陈化和焙烧工艺获得了 C 掺杂 TiO₂,UV-vis 光谱实验表明其在 400—700nm 处出现了很强的吸收带,水杨酸和 4-氯苯酚降解实验表明具有较好的可见光催化活性。Valentin 等^[131]通过密度泛函理论(DFT)计算表明,在 TiO₂ 中掺杂原子,C 在 TiO₂ 晶格中可以以不同的形态(间隙或取代 C 原子)存在,这在很大程度

上影响着材料的电子结构。研究揭示了间隙或取代 C 原子与合成过程中的氧分压之间的相互关系。即在贫氧条件下,以取代 C 原子为主;在富氧条件下,以间隙 C 原子为主。这表明掺杂过程中的反应条件对合成的可见光催化剂的结构有着重要影响,进而影响其光催化性能。Tachikawa 等^[132]使用时间分辨漫反射光谱(TDR)技术研究 C 掺杂(C-TiO₂)和 S 掺杂(S-TiO₂)对于 TiO₂ 纳米粒子光催化性能的影响。结果表明,与纯 TiO₂ 相比,C-TiO₂ 和 S-TiO₂ 的光催化性能明显提高。Park 等^[141]研究了表面氟化处理过的 TiO₂(F-TiO₂)薄膜对硬脂酸的可见光催化氧化性能,结果表明表面氟化处理大大提高了 TiO₂ 的可见光催化氧化能力。

国内学者也开展了非金属掺杂改性 TiO₂ 的研究。香港中文大学余济美等^[142]在 NH₄F-H₂O 溶液中,采用水解四异丙醇钛(TIP)的方法制备出了 F 掺杂 TiO₂ 纳米粉末(F-TiO₂),以丙酮为模型化合物,对其光催化性能进行了评价。结果表明,F 掺杂不仅有效地提高了锐钛相的结晶度,而且有效抑制了板钛相的生成以及锐钛向金红石的相转变,F-TiO₂ 的光催化性能远远超过了 Degussa P25。南开大学刘双喜等^[155]在浓 HNO₃ 溶液中,采用水解-焙烧两步法合成了 N 掺杂量不同的一系列 N-TiO₂ 纳米晶,甲基蓝降解实验表明其有很好的可见光催化性能,与传统水解方法相比,该方法缩短了合成时间。上海师范大学李和兴等^[133]在二硫化碳/乙醇的超临界流体条件下制备出了 S 掺杂 TiO₂ 光催化剂(S-TiO₂),甲基蓝降解实验表明其可见光催化性能是 Degussa P25 的 8 倍。中国科学院化学研究所的赵进才等^[148]通过二元协同改性 TiO₂,首先利用第三主族元素硼进行掺杂,同时进行 Ni₂O₃ 金属氧化物掺杂,得到的 Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x 可见光催化剂,不但能够使 TiO₂ 产生可见光活性,而且显著改善了带隙位置(见图 8),使其有非常好的氧化能力,能够使 2,4-二氯苯酚在可见光($\lambda > 420\text{nm}$)照射下迅速降解矿化,脱氯达到 90% 以上。福州大学光催化研究所付贤智等^[156]通过二元协同改性方法,用 ZrO₂ 改性 N 掺杂的 TiO₂ 得到 ZrO₂/TiO_{2-x}N_x 可见光催化剂,也显示了很好的可见光催化效果。这些研究工作受到了研究人员极大的重视,也成为最近 TiO₂ 光催化研究中的一个新亮点。

3.5 TiO₂ 光敏化

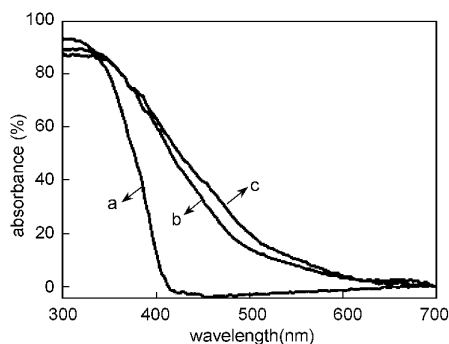


图 8 纯 TiO₂(a)、TiO_{2-x}B_x(b)和 Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x(c)的 UV-vis 吸收谱^[148]

Fig. 8 UV-visible spectra of pure TiO₂(a), boron doped TiO₂(b), boron and nickel doped TiO₂(c)^[148]

TiO₂ 光敏化是指在 TiO₂ 表面物理或化学吸附一些光活性化合物,这些物质在可见光下具有较大的激发因子,在可见光照射下可以产生光生电子,然后注入到 TiO₂ 的导带上,从而在 TiO₂ 中产生载流子的过程。由于 TiO₂ 的带隙较宽,只能吸收紫外光区光子。敏化作用可以提高光激发过程的效率,通过激发光敏剂把电子注入到 TiO₂ 的导带上,从而扩展 TiO₂ 激发波长的响应范围,使之有利于降解有机污染物。常见的光敏化剂包括一些过渡金属的络合物如 Ru、Pt 的氯化物及各种有机染料。

3.5.1 TiO₂ 金属络合物光敏化

大多数过渡金属络合物能够发生电子的 d-d 跃迁,其吸收光谱常落在可见光区,因为不同的络合物电子能级不同,能够吸收不同波长的光子,因此呈现出不同的颜色。故近年来过渡金属络合物被许多学者用来作为 TiO₂ 的光敏化剂。Kisch 等^[157]使用溶胶-凝胶法制备出了 PtCl₄/TiO₂(无定形)光敏化剂,EXAFS 实验表明 Pt 以 IV 价氧化态存在,周围与 Cl⁻ 配位,EDX 实验揭示了 PtCl₄ 均匀分布在 TiO₂ 中。4-氯苯酚降解实验表明 PtCl₄ 光敏化的 TiO₂ 具有很好的可见光催化活性。Zang 等^[126,158,159]使用溶胶-凝胶法制备出了过渡金属 P(IV), I(IV), R(III), A(III), P(II), C(II), N(II) 的氯化物敏化 TiO₂(无定形)复合光敏化剂,4-氯苯酚降解实验表明这些复合型光敏化剂在紫外和可见光区都具有良好的光催化效果。Cho 等^[160]以三(4,4'-二氨基-2,2'-联吡啶)钌(Ru^{II}L₃)为敏化剂,对 TiO₂ 进行敏化,CCl₄ 降解实验证明(Ru^{II}L₃)敏化的 TiO₂ 可以在可见光条件下使 CCl₄ 发生脱氯,脱氯的量子产率达到 10⁻³。通常情况下,过渡金属络合物被用作有机合

成的均相催化剂,然而这些研究表明过渡金属络合物在 TiO₂ 光催化氧化治理环境污染物方面有着诱人的应用前景。

3.5.2 TiO₂ 染料光敏化

有机染料中电子离域性和分子可设计性具有优越的表面结构修饰功能,因此有机染料敏化 TiO₂ 光催化研究具有诱人前景。TiO₂ 染料光敏化的研究起源于 1991 年, O'Regan 和 Grätzel^[162] 在 *Nature* 上报道了在 TiO₂ 膜上覆一层使电荷转移的有机染料膜来敏化 TiO₂ 膜以更有效地捕获光子,并用实验证实了其有效性。从此, TiO₂ 染料光敏化的研究得到了空前的发展。

有机染料由于具有大 π 环共轭离域体系,具有宽的可见光波长响应范围和强的供给电子能力;同时,有机染料分子结构易修饰,可以实现其吸收带和供给电子能力的有效调控。于是带隙与 TiO₂ 的导带和价带能量匹配的有机染料被各国科学家作为光活性化合物,以物理或化学吸附的方式吸附于 TiO₂ 表面。由于有机染料激发态的电势比 TiO₂ 导带电势更负,使激发电子注入到 TiO₂ 的导带,从而扩大了 TiO₂ 激发波长范围,更多的太阳光得到利用^[161,162]。高性能染料光敏化剂具备以下特点^[163-165]:首先,能紧密吸附在 TiO₂ 表面,要求敏化剂分子中含有羧基、羟基等极性基团;其次,对可见光的吸收性能好,在整个太阳光光谱范围内都应有较强的吸收并且在长期光照下具有良好的化学稳定性;再次,光敏化剂的氧化态和激发态要有较高的稳定性,激发态能级与 TiO₂ 导带能级匹配,激发态的能级高于 TiO₂ 导带能级,保证电子的快速注入;最后,光敏化剂分子能溶解于与半导体共存的溶剂。表 1 列出了用作 TiO₂ 光敏化剂的常见染料及其最大吸收波长。研究发现:一些常用染料(如赤鲜 B、曙红、酞花菁类)、荧光素、叶绿素等都可作为 TiO₂ 光敏化剂^[166-169]。

中国科学院化学研究所的赵进才研究员在 TiO₂ 染料光敏化方面做了大量的开创性研究工作,对罗丹明 B(rhodamine-B)、磺酰罗丹明 B(sulforhodamine-B),茜素红(alizarin red),荧光素(fluorescein),橙二(orange II)、酸性大红 G(red acid G),茜素红(alizarin red),孔雀石绿 G(malachite green)等 5 大类几十种染料的 TiO₂ 光敏化性能做了系统的研究^[170-180,182-187]。赵进才等^[170,171,173-175,184-187] 研究了可见光照射下纳米

表 1 常见光敏化染料的最大吸收波长^[164,165]

Table 1 Absorption wavelength maxima(λ_{\max}) of dyes^[164,165]

dye	class	λ_{\max} (nm)
thionine(TH ⁺)	thiazines	596
toluidine blue(Tb ⁺)	hiazines	630
methylene blue(MB)	thiazines	665
new methylene blue	thiazines	650
azure A	thiazines	635
azure B	thiazines	647
azure C	thiazines	620
phenosafranin(PSF)	phenazines	520
safranin-O(Saf-O/SO)	phenazines	520
safranin-T(Saf-T/ST)	phenazines	520
neutral red(NR)	phenazines	534
fluorescein	xanthenes	490
erythrosin	xanthenes	530
erythrosin B	xanthenes	525
rhodamin B(Rh. B)	xanthenes	551
rose Bengal	xanthenes	550
pyronine Y(PY)	xanthenes	545
eosin	xanthenes	514
rhodamin 6G	xanthenes	524
acridine orange(AO)	acridines	492
proflavin(PF)	acridines	444
acridine yellow(AY)	acridines	442
fusion	triphenyl methane derivatives	545
crystal violet	triphenyl methane derivatives	578
malachite green	triphenyl methane derivatives	625
methyl violet	triphenyl methane derivatives	580

TiO₂ 光敏化剂对高浓度染料污染物的降解过程。他们认为:可见光虽然不能直接激发纳米 TiO₂ 粒子,但是能够激发对可见光吸收的染料分子,被激发的染料分子可以向纳米 TiO₂ 表面注入一个电子,生成 C⁺ 自由基,导带中的电子可以和溶解氧分子发生反应,生成 O₂⁻,并进一步转化为反应活性很高的·OOH 或者·OH 自由基,这些含氧活性物种可以进攻染料自由基,然后经过复杂的反应生成一系列中间化合物,最后完全矿化为 CO₂ 和 H₂O。不同分子结构的染料污染物其光降解率不同,对于一些难溶于水或难吸附于纳米 TiO₂ 表面的染料,加入一定量的表面活性剂,可以提高染料分子的溶解度和在纳米 TiO₂ 表面的吸附量,从而加速其光催化降解速率^[172]。另外,赵进才等采用顺磁共振技术(EPR)研究了光敏化反应过程中产生的各种自由基,证实了活性氧参与反应是 TiO₂ 染料光敏化过程中的一个十分重要的步骤,在此基础上进一步提出了相关的反应机理,并揭示了 TiO₂ 光催化和 TiO₂ 光敏化的内在区别和联系(图 9)^[175]。当敏化剂分子吸收特定能量光子产生电子跃迁后,处于激发态的电子能级

位置高于 TiO₂ 导带边位置,将电子注入到 TiO₂ 的导带(图 9b),使 TiO₂ 的光谱响应范围拓宽至可见区,从而将污染物降解^[17]。故 TiO₂ 光敏化涉及 3 个基本过程(1)敏化剂分子吸附在 TiO₂ 表面(2)吸附态敏化剂分子吸收光子被激发(3)激发态敏化剂分子将电子注入到 TiO₂ 的导带上。而 TiO₂ 光催化在紫外光照射下直接将电子从 TiO₂ 的价带激发到 TiO₂ 的导带(图 9a),从而实现对污染物的治理。由此可见,TiO₂ 光敏化是 TiO₂ 光催化的一种。这些研究构成了 TiO₂ 光催化研究领域一个新的特色。然而,由于大多数染料敏化剂在近红外区吸收很弱,其吸收谱与太阳光谱还不能很好匹配。另外,染料敏化剂与污染物之间往往存在吸附竞争,染料敏化剂自身也可能发生光降解,这样随着敏化剂的不断被降解,必然要添加更多的敏化剂。这些因素阻碍了 TiO₂ 染料光敏化在污染实际治理中的推广应用。

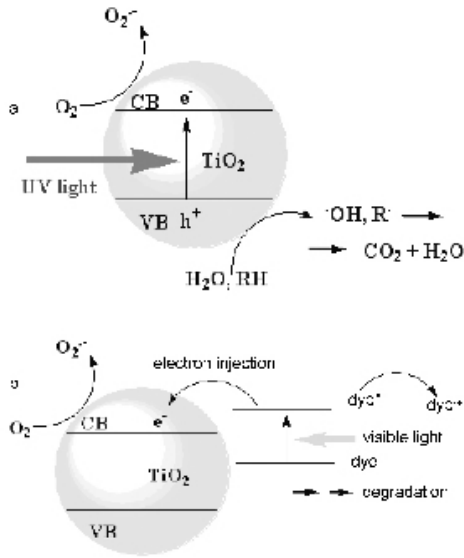


图 9 TiO₂ 光催化(a)和光敏化(b)的区别^{[17]、[75]、[81]}

Fig.9 (a)Photooxidation and (b) photosensitized mechanisms for organic dye photocatalysis^{[17]、[75]、[81]}

4 前景展望

综上所述,TiO₂ 光催化是一项具有广阔应用前景的新型污染治理处理技术。它具有低能耗、易操作、无二次污染等突出优点,尤其对一些难降解的持久性有毒有机污染物的去除效果比其他处理方法更佳。因此,TiO₂ 光催化技术引起了国内外化学、环境、材料、物理等不同学科学者的极大关注,成为近年来研究开发的热点课题之一。日本、美国、德国、

英国和中国的研究者均对 TiO₂ 光催化进行了大量的研究。从纳米 TiO₂ 的制备到修饰改性,再到实际应用,都进行了许多研究报道并取得了许多研究成果。

然而,目前 TiO₂ 光催化技术还存在着以下两个问题:首先,太阳能利用率低、反应效率不高、TiO₂ 光催化剂带隙能较宽,只能吸收波长小于或等于 387.5nm 的光子,TiO₂ 产生的载流子复合率高,导致光量子效率低,并且 TiO₂ 反复使用时催化活性有所降低,这是阻碍 TiO₂ 光催化技术在废水处理中实现工业化应用的主要原因;其次,由于 TiO₂ 光催化反应是多相催化反应,难以实现原位检测,故反应中间产物很难检测,在反应机制的认识上目前尚未统一。

鉴于以上问题,在基础研究方面,发展原位检测技术,以便确定反应物在催化剂表面的反应历程,检测反应中间产物,确定反应机理,揭示出 TiO₂ 晶态结构、表面结构、能带结构等结构因素与其光催化性能的内在联系。另外,在应用研究方面,设计高效、低耗的光催化反应器已成为 TiO₂ 光催化技术从实验室研究阶段向大规模工业化过渡及完全投入实际应用的关键,也是今后 TiO₂ 光催化研究的重要方向。我们期望 TiO₂ 光催化技术的研究与应用在不久的将来会更上一层楼,我们也相信在国内外研究者的共同努力下,TiO₂ 光催化技术产业化时代的到来不会太远。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Nature, 1972, 37 : 238—245
- [2] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Bull Environ. Contam. Toxicol., 1976, 16 : 697—701
- [3] Frank S N, Bard A J. J. Am. Chem. Soc., 1977, 99 : 4667—4675
- [4] Frank S N, Bard A J. J. Phys. Chem., 1977, 81 : 1484—1486
- [5] Ollis D E. Environ. Sci. Technol., 1985, 19 : 480—484
- [6] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Environ. Sci. Technol., 1991, 25 : 1522—1529
- [7] Mathews R W. Wat. Res., 1986, 20 : 569—578
- [8] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Chem. Rev., 1995, 95 : 69—96
- [9] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. Chem. Rev., 1995, 95 : 735—758
- [10] Thompson T L, Yates J T. Chem. Rev., 2006, 106 : 4428—4453
- [11] Chen X B, Mao S S. Chem. Rev., 2007, 107 : 2891—2959
- [12] 籍宏伟(Ji H W), 马万红(Ma W H), 黄应平(Huang Y P), 赵进才(Zhao J C), 王正平(Wang Z P). 科学通报(Chinese Science Bulletin), 2003, 48(21) : 2199—2204
- [13] 张天永(Zhang T Y), 朱丹丹(Zhu D D), 付强(Fu Q), 赵进才

- (Zhao J C). 染料与染色(Dyestuff and Coloration), 2004, 41(4): 238—240
- [14] 林华香(Lin H X), 王绪绪(Wang X X), 付贤智(Fu X Z). 化学进展(Progress in Chemistry), 2007, 19(5): 665—670
- [15] 丁正新(Ding Z X), 王绪绪(Wang X X), 付贤智(Fu X Z). 化工进展(Cheical Industry and Engineering Progress), 2003, 22(20): 1278—1283
- [16] 张彭义(Zhang P Y), 余刚(Yu G). 环境科学进展(Advances in Environmental Science), 1998, (5): 50—56
- [17] 范晓星(Fan X X), 于涛(Yu T), 邹志刚(Zou Z G). 功能材料(Journal of Functional Materials), 2006, 37(1): 6—9
- [18] 李敦钊(Li D F), 郑菁(Zheng J), 陈新益(Chen X Y), 邹志刚(Zou Z G). 化学进展(Progress in Chemistry), 2007, 19(4): 464—477
- [19] 唐玉朝(Tang Y C), 胡春(Hu C), 王怡中(Wang Y Z). 化学进展(Progress in Chemistry), 2002, 14(3): 192—199
- [20] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. J. Photochem. Photobiol. C, 2000, 1: 1—21
- [21] Malato S, Blanco J, Vidal A, et al. Appl. Catal. B, 2002, 37: 1—15
- [22] Pirkanniemi K, Sillanpaa M. Chemosphere, 2002, 48: 1047—1060
- [23] Ni M, Leung M K H, Leung D Y C, et al. Renewable and Sustainable Energy Rev., 2007, 11: 401—425
- [24] Gaya U I, Abdullah A H. J. Photochem. Photobiol. A, 2008, 9: 1—12
- [25] Puma G L, Bono A, Krishnaiah D, et al. J. Hazard. Mater., 2008, 157: 209—219
- [26] Cheng S F, Tsai S J, Lee Y F. Catal. Today, 1995, 26: 87—96
- [27] Kato H, Kudo A. Chem. Phys. Lett., 1998, 295: 487—492
- [28] Tachikawa T, Fujitsuka M, Majima T. J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 5259—5275
- [29] Shiraiishi Y, Hirai T. J. Photochem. Photobiol. C, 2008, 9: 157—170
- [30] Dhananjeyan M R, Kandavelu V, Renganathan R. J. Mol. Catal. A, 2000, 158: 577—582
- [31] Slamet, Nasution H W, Purmama E, et al. Catal. Commun., 2005, 6: 313—319
- [32] Paola A D, García-López E, Ikeda S, et al. Catal. Today, 2002, 75: 87—98
- [33] Rengaraj S, Li X Z. J. Mol. Catal. A, 2006, 243: 60—67
- [34] Roy S, Aarthi T, Hegde M S, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46: 5798—5802
- [35] Wang X H, Li J G, Kamiyama H, et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 6804—6809
- [36] Tayade R J, Kulkarni R G, Jasra R V. Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45: 5231—5238
- [37] Luo H, Takata T, Zhao J, et al. Chem. Mater., 2004, 16: 846—849
- [38] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V, Chaoui N. J. Photochem. Photobiol. A, 2004, 167: 49—57
- [39] Salmi M, Tkachenko N, Lamminmäki R J, et al. J. Photochem. Photobiol. A, 2005, 175: 8—14
- [40] Choi W Y, Termin A, Hoffmann M R. Angew. Chem. Int. Ed., 1994, 106: 1148—1149
- [41] Choi W Y, Termin A, Hoffmann M R. Angew. Chem. Int. Ed., 1994, 33: 1091—1092
- [42] Choi W Y, Termin A, Hoffmann M R. J. Phys. Chem., 1994, 98: 13669—13679
- [43] Paola A D, Marei G, Palmisano L, et al. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 637—645
- [44] Gratael M, Howe R E. J. Phys. Chem., 1990, 94: 2566—2572
- [45] Bryan J D, Heald S M, Chambers S A, et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 11640—11647
- [46] Gracia F, Holgado J P, Caballero A, et al. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 17466—17476
- [47] Anpo M, Takeuchi M. J. Catal., 2003, 216: 505—516
- [48] Fuerte A, Hernandez-Alonso M D, Maira A J, et al. Chem. Commun., 2001, 2718—2719
- [49] Zhao W, Chen C C, Zhao J C, et al. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 5022—5028
- [50] Yu J C, Li G S, Wang X C, et al. Chem. Commun., 2006, 2717—2719
- [51] Zhu J, Ren J, Li H X, et al. J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 18965—18969
- [52] Iwasaki M, Hara M, Kawada H, et al. J. Colloid. Interf. Sci., 2000, 224: 202—204
- [53] Ranjit K T, Willner I, Bossmann S H, et al. J. Catal., 2001, 204: 305—313
- [54] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. J. Catal., 2002, 207: 151—157
- [55] Xie Y B, Yuan C W. Appl. Catal. B, 2003, 46: 251—259
- [56] Su W Y, Chen J X, Fu X Z, et al. Appl. Catal. B, 2008, 77: 264—271
- [57] 程萍(Cheng P), 顾明元(Gu M Y), 金燕华(Jin Y P). 化学进展(Progress in Chemistry), 2005, 17(1): 8—14
- [58] Sato S, White J M. Chem. Phys. Lett., 1980, 72: 83—86
- [59] Martra G. Appl. Catal. A, 2000, 200: 275—285
- [60] Zhang Z B, Wang C C, Zakaria R, et al. J. Phys. Chem., 1998, 102: 10871—10878
- [61] Wang C, Liu C, Chen L, et al. J. Colloid. Interface Sci., 1997, 191: 464—470
- [62] Fu X Z, Zeltner W A, Anderson M A. Appl. Catal. B, 1995, 6: 209—224
- [63] Chavadej S, Phuapromyod P, Gulari E, et al. Chem. Eng. J., 2008, 137: 489—495
- [64] Ma Y S, Chang C N, Chiang Y P, et al. Chemosphere, 2008, 71: 998—1004
- [65] Yu Z, Chuang S S C. Appl. Catal. B, 2008, 83: 277—285
- [66] Li C H, Hsieh Y H, Chiu W T, et al. Sep. Purif. Technol., 2007, 58: 148—151
- [67] Ou H H, Lo S L. J. Mol. Catal. A, 2007, 275: 200—205
- [68] Nicole J R, Pierre P. J. Phys. Chem., 1986, 90: 2733—2738
- [69] Zhang F X, Jin R C, Chen J X, et al. J. Catal., 2005, 232: 424—431
- [70] Panpranot J, Nakkhararung L, Ngamsorn B, et al. Catal. Lett., 2005, 103: 53—58
- [71] Anandan S, Kumar P S, Pugazhenthiran N, et al. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2008, 92: 929—937
- [72] Sobana N, Selvam K, Swaminathan M. Sep. Purif. Technol., 2008, 62: 648—653
- [73] Xin B F, Jing L Q, Ren Z Y, et al. J. Phys. Chem. B, 2005,

- 109 : 2805—2809
- [74] Chu S Z , Inoue S , Wada K , et al. *Langmuir* , 2005 , 21 : 8035—8041
- [75] Ranjit K T , Varadarajan T K , Viswanathan B. J. *Photochem. Photobiol. A* , 1995 , 89 : 67—68
- [76] Zhu B , Li K , Zhou J , et al. *Catal. Commun.* , 2008 , 9 : 2323—2326
- [77] Aramendía M A , Borau V , Colmenares J C , et al. *Appl. Catal. B* , 2008 , 80 : 88—97
- [78] Erkan A , Bakir U , Karakas G. J. *Photochem. Photobiol. A* , 2006 , 184 : 313—321
- [79] Arana J , Dona-Rodríguez J M , Melian J A H , et al. *J. Photochem. Photobiol. A* , 2005 , 174 : 7—14
- [80] Araña J , Doña-Rodríguez J M , Gonzalez-Diaz O , et al. *J. Mol. Catal. A* , 2004 , 215 : 153—160
- [81] Arabatzis I M , Stergiopoulos T , Andreeva D , et al. *J. Catal.* , 2003 , 220 : 127—135
- [82] Jung J M , Wang M , Kim E , et al. *Appl. Catal. B* , 2008 , 84 : 389—392
- [83] Kumar P S , Sivakumar R , Anandan S , et al. *Wat. Res.* , 2008 , 42 : 4878—4884
- [84] Yogi C , Kojima K , Wada N , et al. *Thin Solid Films* , 2008 , 516 : 5881—5884
- [85] Chiarello G L , Selli E , Forni L. *Appl. Catal. B* , 2008 , 84 : 332—339
- [86] Herrmann J M , Disdier J , Pichat P. J. *Phys. Chem.* , 1986 , 90 : 6028—6034
- [87] Ni M , Leung M K H , Leung D Y C , et al. *Renew Sustain Energy Rev.* , 2007 , 11 : 401—425
- [88] Spanhel L , Weller H , Henglein A. *J. Am. Chem. Soc.* , 1987 , 109(22) : 6632—6635
- [89] Biswas S , Hossain M F , Takahashi T , et al. *Thin Solid Films* , 2008 , 516 : 7313—7317
- [90] Zhang Y J , Yan W , Wu Y P , et al. *Mater. Lett.* , 2008 , 62 : 3846—3848
- [91] Jang J S , Kim H G , Borse P H , et al. *Int. J. Hydrogen Energy* , 2007 , 32 : 4786—4791
- [92] Bessekhoudat Y , Chaoui N , Trzpit M , et al. *J. Photochem. Photobiol. A* , 2006 , 183 : 218—224
- [93] Tristão J C , Magalhães F , Corio P , et al. *J. Photochem. Photobiol. A* , 2006 , 181 : 152—157
- [94] Jang J S , Li W , Oh S H , et al. *Chem. Phys. Lett.* , 2006 , 425 : 278—282
- [95] Wu L , Yu J C , Fu X. *J. Mol. Catal. A* , 2006 , 244 : 25—32
- [96] Kumar A , Jain A K. *J. Mol. Catal. A* , 2001 , 165 : 265—273
- [97] Choi J , Yeo K , Yoon M , et al. *J. Photochem. Photobiol. A* , 2000 , 132 : 105—114
- [98] Nasr C , Kamat P V , Hotchandani S. *J. Phys. Chem. B* , 1998 , 102 : 10047—10056
- [99] Vinodgopal K , Bedja I , Kamat P V. *Chem. Mater.* , 1996 , 8 : 2180—2187
- [100] Vinodgopal K , Kamat P V. *Environ. Sci. Technol.* , 1995 , 29 : 841—845
- [101] Ohsaki H , Kanai N , Fukunaga Y , et al. *Thin Solid Films* , 2006 , 502 : 138—142
- [102] Chen S , Chen L , Gao S , et al. *Mater. Chem. Phys.* , 2006 , 98 : 116—120
- [103] Chinarro E , Moreno B , Jurado J R. *J. Eur. Ceram. Soc.* , 2007 , 27 : 3601—3604
- [104] Okada M , Tajima K , Yamada Y , et al. *Vacuum* , 2009 , 83 : 688—690
- [105] Matsunaga T , Yamaoka H , Ohtani S , et al. *Appl. Catal. A* , 2008 , 351 : 231—238
- [106] Ismail A A , Matsunaga H. *Chem. Phys. Lett.* , 2007 , 447 : 74—78
- [107] Ibhadon A O , Greenway G M , Yue Y. *Catal. Commun.* , 2008 , 9 : 153—157
- [108] Marugan J , Lopez-Munoz M J , van Grieken R , et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 2007 , 46 : 7605—7610
- [109] Zhang M H , Shi L Y , Yuan S , et al. *J. Colloid Interface Sci.* , 2009 , 330(1) : 113—118
- [110] Li Y , Wu C Y. *Environ. Sci. Technol.* , 2006 , 40 : 6444—6448
- [111] Ke D , Liu H , Peng T , et al. *Mater. Lett.* , 2008 , 62 : 447—450
- [112] Pan J H , Lee W I. *Chem. Mater.* , 2006 , 18 : 847—853
- [113] Li S , Ma Z , Zhang J , et al. *Catal. Today* , 2008 , 139 : 109—112
- [114] Kostedt W L , Ismail A A , Mazyck D W. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 2008 , 47 : 1483—1487
- [115] Liao D L , Badour C A , Liao B Q. *J. Photochem. Photobiol. A* , 2008 , 194 : 11—19
- [116] Jiang Y , Sun Y , Liu H , et al. *Dyes and Pigments* , 2008 , 78 : 77—83
- [117] Mohamed M M , Othman I , Mohamed R M. *J. Photochem. Photobiol. A* , 2007 , 191 : 153—161
- [118] Xu J , Ao Y , Fu D , et al. *Appl. Surf. Sci.* , 2008 , 255 : 2365—2369
- [119] Zhang X , Lei L. *Appl. Surf. Sci.* , 2008 , 254 : 2406—2412
- [120] Franco A , Neves M C , Ribeiro-Carrott M M L , et al. *J. Hazard. Mater.* , 2009 , 161 : 545—550
- [121] He Q H , Zhang Z X , Xiong J W , et al. *Opt. Mater.* , 2008 , 31 : 380—384
- [122] Skorb E V , Ustinovich E A , Kulak A I , et al. *J. Photochem. Photobiol. A* , 2008 , 193 : 97—102
- [123] Peter L M , Riley D J , Tull E J , et al. *Chem. Commun.* , 2002 , 1030—1031
- [124] Yu J C , Wu L , Lin J , et al. *Chem. Commun.* , 2003 , 1552—1553
- [125] Ho W K , Yu J C , Lin J , et al. *Langmuir* , 2004 , 20 : 5865—5869
- [126] Zang L , Macyk W , Lange C , et al. *Chem. Eur. J.* , 2000 , 6 : 379—384
- [127] Asahi R , Morikawa T , Ohwaki T , et al. *Science* , 2001 , 293 : 269—271
- [128] Khan S U M , Al-Shahry M , Ingler W B. *Science* , 2002 , 297 : 2243—2245
- [129] Kitano M , Funatsu K , Matsuoka M , et al. *J. Phys. Chem. B* , 2006 , 110 : 25266—25272
- [130] Sakthivel S , Kisch H. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2003 , 42 : 4908—4911
- [131] Valentin C D , Pacchioni G , Selloni A. *Chem. Mater.* , 2005 , 17 : 6656—6665
- [132] Tachikawa T , Tojo S , Kawai K , et al. *J. Phys. Chem. B* , 2004 , 108 : 19299—19306
- [133] Li H X , Zhang X Y , Huo Y N , et al. *Environ. Sci. Technol.* ,

- 2007, 41 : 4410—4414
- [134] Yang K S , Dai Y , Huang B B . *J. Phys. Chem. C* , 2007 , 111 : 18985—18994
- [135] Wang Y , Li J , Peng P , et al. *Appl. Surf. Sci.* , 2008 , 254 : 5276—5280
- [136] Ohno T , Murakami N , Tsubota T , et al. *Appl. Catal. A* , 2008 , 349 : 70—75
- [137] Nishijima K , Ohtani B , Yan X , et al. *Chem. Phys.* , 2007 , 339 : 64—72
- [138] Ohno T , Akiyoshi M , Umebayashi T , et al. *Appl. Catal. A* , 2004 , 265 : 115—121
- [139] Shi Q , Yang D , Jiang Z , et al. *J. Mol. Catal. B* , 2006 , 43 : 44—48
- [140] Yu H F . *J. Phys. Chem. Solids* , 2007 , 68 : 600—607
- [141] Park J S , Choi W . *Langmuir* , 2004 , 20 : 11523—11527
- [142] Yu J C , Yu J G , Ho W K , et al. *Chem. Mater.* , 2002 , 14 : 3808—3816
- [143] Xie Y , Zhao X , Li Y , et al. *J. Solid State Chem.* , 2008 , 181 : 1936—1942
- [144] Wu G , Chen A . *J. Photochem. Photobiol. A* , 2008 , 195 : 47—53
- [145] Xu J , Ao Y , Fu D , et al. *Appl. Surf. Sci.* , 2008 , 254 : 3033—3038
- [146] Yamazaki S , Yoshida A , Abe H . *J. Photochem. Photobiol. A* , 2005 , 16 : 191—196
- [147] Hong X T , Wang Z P , Cai W M , et al. *Chem. Mater.* , 2005 , 17 : 1548—1552
- [148] Zhao W , Ma W H , Zhao J C , et al. *J. Am. Chem. Soc.* , 2004 , 126 : 4782—4783
- [149] Li J S , Shieh D L , Li D Y , et al. *Appl. Surf. Sci.* , 2008 , 254 : 4655—4664
- [150] Fittipaldi M , Gombac V , Montini T , et al. *Inorg. Chim. Acta* , 2008 , 361 : 3980—3987
- [151] Moon S C , Mametsuka H , Tabata S , et al. *Catal. Today* , 2000 , 58 : 125—132
- [152] Jin R B , Wu Z B , Liu Y , et al. *J. Hazard. Mater.* , 2009 , 161 : 42—48
- [153] Takabayashi S , Nakamura R , Nakato Y . *J. Photochem. Photobiol. A* , 2004 , 166 : 107—113
- [154] Yang K , Dai Y , Huang B . *Chem. Phys. Lett.* , 2008 , 456 : 71—75
- [155] Wang J W , Zhu W , Zhang Y Q , Liu S X . *J. Phys. Chem. C* , 2007 , 111 : 1010—1014
- [156] Wang X C , Yu J C , Fu X Z , et al. *Environ. Sci. Technol.* , 2006 , 40 : 2369—2374
- [157] Kisch H , Zang L , Lange C , et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 1998 , 37 : 3034—3036
- [158] Zang L , Lange C , Maier W F , et al. *J. Phys. Chem. B* , 1998 , 102 : 10765—10771
- [159] Zang L , Rodgers M A J . *J. Phys. Chem. B* , 2000 , 104 : 468—474
- [160] Cho Y M , Choi W Y , Lee C H , et al. *Environ. Sci. Technol.* , 2001 , 35 : 966—970
- [161] Bae E , Choi W Y . *Environ. Sci. Technol.* , 2003 , 37 : 147—152
- [162] O'Regan B , Grätzel M . *Nature* , 1991 , 353 : 737—740
- [163] Yu J C , Xie Y , Tang H Y , et al. *J. Photochem. Photobiol. A* , 2003 , 156 : 235—241
- [164] Konstantinou I K , Albanis T A . *Appl. Catal. B* , 2004 , 49 : 1—14
- [165] Sumathy K . *Renewable Sustainable Energy Rev.* , 2007 , 11 : 401—425
- [166] Solbrand A , Henningsson A , Seldergren S , et al. *J. Phys. Chem. B* , 1999 , 103 : 1078—1083
- [167] Wang Z S , Ebiria Y , Takada K , et al. *Langmuir* , 2003 , 19 : 9534—9537
- [168] Hong A P , Bahnmann D W , Hofmann M R , et al. *J. Phys. Chem.* , 1987 , 9 : 6245—6251
- [169] Ranjit K T , Willner I , Bossmann S , et al. *J. Phys. Chem. B* , 1998 , 102 : 9397—9403
- [170] Li J Y , Chen C C , Zhao J C , et al. *Appl. Catal. B* , 2002 , 37 : 331—338
- [171] Wu T X , Liu G M , Zhao J C , et al. *J. Phys. Chem. B* , 1998 , 102 : 5845—5851
- [172] Zhao J C , Wu T X , Wu K Q , et al. *Environ. Sci. Technol.* , 1998 , 32 : 2394—2400
- [173] Wu T X , Lin T , Zhao J C , et al. *Environ. Sci. Technol.* , 1999 , 33 : 1379—1387
- [174] Liu G M , Wu T X , Zhao J C , et al. *Environ. Sci. Technol.* , 1999 , 33 : 2081—2087
- [175] Liu G M , Zhao J C . *New J. Chem.* , 2000 , 24 : 411—417
- [176] Qu P , Zhao J C , Zang L , et al. *Colloids Surf. A* , 1998 , 138 : 39—50
- [177] Qu P , Zhao J C , Shen T , et al. *J. Mol. Catal. A* , 1998 , 129 : 257—268
- [178] Zhang F L , Zhao J C , Shen T , et al. *Appl. Catal. B* , 1998 , 15 : 147—156
- [179] Zhang F L , Zhao J C , Zang L , et al. *J. Mol. Catal. A* , 1997 , 120 : 173—178
- [180] Hidaka H , Shimura T , Zhao J C , et al. *J. Photochem. Photobiol. A* , 1997 , 109 : 165—170
- [181] [2008-10]. <http://www.chem.zju.edu.cn/~xuyw/semiconductor>
- [182] He J P , Chen F , Zhao J C , et al. *Colloids Surf. A* , 1998 , 142 : 49—57
- [183] Yang J , Chen C C , Zhao J C , et al. *J. Phys. Chem. B* , 2005 , 109 : 21900—21907
- [184] Liu G M , Li X Z , Zhao J C , et al. *J. Mol. Catal. A* , 2000 , 153 : 221—229
- [185] Chen C C , Zhao W , Zhao J C , et al. *Environ. Sci. Technol.* , 2002 , 36 : 3604—3611
- [186] Wu T X , Liu G M , Zhao J C , et al. *J. Phys. Chem. B* , 1999 , 103 : 4862—4867
- [187] He J J , Zhao J C , Shen T , et al. *J. Phys. Chem. B* , 1997 , 101 : 9027—9034