

1003-7713/2003/05-339-11

综述

## 半导体光催化研究进展与展望\*

韩世同<sup>a,b</sup>, 习海玲<sup>a</sup>, 史瑞雪<sup>a</sup>, 付贤智<sup>b</sup>, 王绪绪<sup>b,\*\*</sup>

(a. 中国人民解放军防化研究院, 北京 102205; b. 福州大学光催化研究所, 福州 350002)

**摘要:** 评述了目前半导体光催化在国内外的研究概况, 并对存在的问题和未来的发展动向进行简要分析. 列举了近30年来关于光催化研究的部分成果, 内容涉及光催化剂的制备(包括新催化剂的开发, TiO<sub>2</sub>、ZnO、CdS等光催化剂的各种改性或修饰)、光催化作用机理研究、光催化技术的工程化、光催化技术的各种应用研究和产品开发等等从基础到应用研究的各个方面. 总体上来看, 半导体光催化基本上是一个没有选择性的化学过程, 所以再进行大量的不同反应物的光催化活性的评价研究意义已不是很显著, 认为未来的半导体光催化研究应该集中在机理的深刻认识、光响应范围宽和量子效率高的催化剂制备、半导体光催化技术工程化及新型光催化产品开发方面.

**关键词:** 综述; 半导体光催化; 二氧化钛; 环境污染治理

中图分类号: O614.4 文献标识码: A

## Prospect and Progress in the Semiconductor Photocatalysis\*

Han Shitong<sup>a,b</sup>, Xi Hailing<sup>a</sup>, Shi Ruixue<sup>a</sup>, Fu Xianzhi<sup>b</sup>, Wang Xuxu<sup>b,\*\*</sup>(a. *The Academy of Chemical Defence, The People's Liberation Army, Beijing 102205;**b. Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002*)

**Abstract** The recent progress in the researches on semiconductor photocatalysis was surveyed, and some existed problems in the current study and the future trend of development were briefly analyzed. The main achievements in the studies of photocatalysis during the recent three decades were particularized, including the preparation of photocatalyst (exploitation of novel catalyst, and the modifications to TiO<sub>2</sub>, ZnO and CdS etc.), mechanism of photocatalytic process, engineering design of photocatalytic reaction, research and development of the products based on photocatalytic principle. Photocatalytic, in the mass, is a nonselective chemical process, so it is no longer important to redoing a great deal of examination of photocatalytic activity for different reactants. In fact, some repeated reports on the semiconductor photocatalytic phenomena, and explanations of the mechanism without or lack of experiment support have been frequently found in the publications. It is suggested that attention of the future investigation on the semiconductor photocatalysis should focus on the four aspects as followed, i. e. profound comprehension for photocatalytic mechanism, synthesis or preparation of novel photocatalyst with wide response to light and high photo quantum efficiency, engineering of photocatalytic reaction, and developing of new type photocatalytic products.

**Key words** Reviews, Semiconductor photocatalysis, Titanium dioxide, Environmental pollution control

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20122010, 20073007, 20273014) and by the Natural Science Foundation of Fujian province (D0020003, E0210008, D0210006).

\*\* Corresponding author. E-mail: xwang@fzu.edu.cn Received 2 December 2002; in final form 23 April 2003.

## 1 概述

20 世纪以来,人类在享受迅速发展的科技所带来的舒适和方便的同时,也品尝着盲目和短视造成的生存环境不断恶化的苦果. 从上半叶震惊世界的“八大公害事件”到近年来发现的全球变暖、臭氧层破坏和生物多样性的消失;从 80 年代上海爆发的“甲肝”事件到 90 年代末使全世界为之恐慌的“疯牛病”和“二噁英事件”,都是 20 世纪环境恶化的直接结果. 而环境污染的潜在影响远不止于此,已严重地威胁着人类的继续繁衍和生存. 所以,控制污染、保护环境,实现可持续发展是全人类的迫切愿望和共同心声.

在各种环境污染中,最普遍、最主要和影响最大的是化学污染. 因而,有效地控制和治理各种化学污染物对构成人类生存最基本的水资源、土壤和大气环境的破坏是环境综合治理中的重点,开发能把各种化学污染物无害化的实用技术是环境保护的关键. 目前使用的具有代表性的化学污染处理方法主要有:物理吸附法、化学氧化法、微生物处理法和高温焚烧法,这些方法对环境的保护和治理起了重大作用. 但是这些技术不同程度地存在着或效率低,不能彻底将污染物无害化,易产生二次污染;或使用范围窄,仅适合特定的污染物;或能耗高,不适合大规模推广等方面的缺陷. 因而,开发高效、低能耗、适用范围广和有深度氧化能力的化学污染物清除技术一直是环保技术追求的目标. 光催化技术就是在这样的背景下从 20 世纪 70 年代逐步发展起来的一门新兴环保技术. 它利用半导体氧化物材料在光照下表面能受激活化的特性,利用光能可有效地氧化分解有机物、还原重金属离子、杀灭细菌和消除异味. 由于光催化技术可利用太阳能在室温下发生反应,比较经济;光催化剂  $\text{TiO}_2$  自身无毒、无害、无腐蚀性,可反复使用,可将有机污染物完全矿化成  $\text{H}_2\text{O}$  和无机离子,无二次污染,所以有着传统的高温、常规催化技术及吸附技术无法比拟的诱人魅力,是一种具有广阔应用前景的绿色环境治理技术<sup>[1-3]</sup>. 最近发现  $\text{TiO}_2$  光催化剂同时具有超亲水性<sup>[4,5]</sup>,可用于抗雾和自清洁材料的制备,另兼具杀灭癌细胞的作用<sup>[6,7]</sup>,还可用于医疗保健.

光催化在环境保护与治理上的应用研究开始于 20 世纪 70 年代后期. Fank 和 Bard 关于水中氰化物在  $\text{TiO}_2$  上的光分解研究<sup>[8]</sup>以及 Carey 等关于多氯

联苯在  $\text{TiO}_2$ /紫外光下的降解研究<sup>[9]</sup>,为光催化的迅速发展起到了极大的推动作用. 到了 80 年代特别是 90 年代,光催化的研究已相当活跃<sup>[10-14]</sup>. 如今,光催化已发展成一门新兴的化学边缘学科. 广泛而深入的研究已经证明,许多半导体材料具有光催化作用,光催化作用的机理也已经被深入地理解,发现数百种主要的有机或无机污染物都可用光催化氧化的方法分解,在土壤、水质和大气的污染治理方面展现出十分光明的应用前景. 国际上已开发出相应的水质净化器、空气净化器及室内保洁材料、食品和花卉保鲜膜、自洁和抗雾玻璃等性能优异的光催化产品,显示出巨大的社会效益和经济效益.

然而,作为光催化技术核心是光催化剂,虽然已经证明许多半导体材料都具有光催化活性,但除  $\text{TiO}_2$  外的其它半导体或由于活性低,或由于易被光腐蚀等原因尚难实际应用. 而就  $\text{TiO}_2$  而言,也存在几个关键的技术难题制约着这一技术的大规模工业应用,首先是量子效率低(不到 4%),难于处理数量大、浓度高的工业废气和废水<sup>[15]</sup>;其次是对太阳能的利用率较低,常用光催化剂  $\text{TiO}_2$  禁带宽度为 3.2 eV,仅能吸收利用太阳光中波长小于 380 nm 的紫外光<sup>[16]</sup>;第三是难于在既保持较高的光催化活性又满足特定的理化性能要求的条件下将其均匀地、牢固地负载在其它载体上<sup>[17-19]</sup>. 因此,上述关键问题的解决是当前光催化领域研究的热点,我们针对这些问题简单综述已取得相关研究成果,最后对未来的研究趋势做简要分析.

## 2 光催化作用原理

光催化现象是 20 世纪 70 年代 Fijishima 和 Honda 等人在研究水在二氧化钛电极上的光致分解时发现的<sup>[20]</sup>. 他们借鉴植物的光合作用原理设计了一个太阳光伏打电池,即在水中插入一个 n 型半导体二氧化钛电极和一个铂(铂黑)电极,当用波长低于 415 nm 的光照射氧化钛电极时,发现在二氧化钛电极上有氧气释放,在铂电极上有氢气释放. 产生这一现象的原因在于,光照使半导体二氧化钛阳极产生了具有极高氧化还原能力的电子-空穴对. 在上述的光致半导体分解水的过程中,半导体仅作为一种媒介在反应前后是不变化的,但借助它却把光能转化成了化学反应的推动力. 在这种意义上,半导体与催化反应中催化剂起相类似的作用. 随后的大量研究发现,不用外电路直接将沉积有金属铂的二氧化

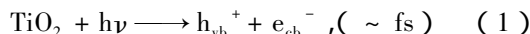
钛悬浮于水中,在光照下它也能导致水的分解.光催化正是在这个概念和方法基础上发展起来的.

目前发现的有光催化活性的物质主要是一些半导体材料,如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$  等等.其中最有实用意义的仅有  $\text{TiO}_2$ ,其廉价、易得、无毒无害、化学性质稳定、抗光腐蚀性强.特别是其光致空穴的氧化性极高,还原电位可达 +2.53 V,还可在水中形成还原电位都比臭氧正的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ).同时光生电子也有很强的还原性(氧化还原电位为 -0.52 V),可以把氧分子还原成超氧负离子 ( $\text{O}_2^-$ ),水分子歧化为过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).所以  $\text{TiO}_2$  具有很强的氧化还原催化能力,非常适合于环境催化应用<sup>[21, 22]</sup>.

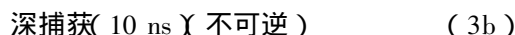
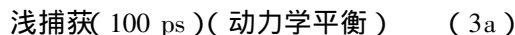
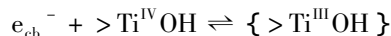
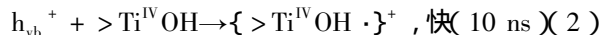
由于光催化剂为固体半导体,而反应介质通常为气相或液相,所以常将光催化称之为多相光催化或半导体光催化.更准确地讲,按照光催化剂和反应底物的不同,光催化分为气-固光催化和液-固光催化.前者因发生在固气表面又叫表面光催化,后者因发生在固液界面又叫界面光催化.这两种情况下的反应机理是有区别的,在前一过程中氧气是氧化剂前驱物,在后一过程中氧气和水,特别是水分子是主要的氧化剂前驱物.根据光催化反应中初级过程的差异, Linsebigler 等人把光催化反应分为两类<sup>[23]</sup>, A 类称敏化光化反应 (sensitized photoreaction), 光激发催化剂产生电子和空穴,电子和空穴转移到基态吸附分子并导致其分解; B 类称催化光化反应 (catalyzed photoreaction), 光激发吸附分子,激发态吸附分子与基态催化剂相互作用,催化剂为吸附分子提供了有利于反应进行的表面结构.最近金振声等认为<sup>[24]</sup>, 在一些体系中 A 和 B 两类光催化过程可能同时发生,即存在 C 类—敏化催化光反应.

目前,对半导体光催化过程较普遍的认识是,其价带上的电子受光激发跃迁到导带,在导带形成光生电子,在价带上产生空穴.由于半导体导-价能带间存在禁带,光生电子和空穴在复合前有足够长的寿命 (nanosecond),这使得它们可迁移到催化剂表面并与吸附在那里的分子 ( $\text{OH}^-$ 、 $\text{O}_2$ 、有机物等) 发生能量和电荷交换,产生具有强氧化能力的  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^-$  等物种.这些基团是直接参与化学反应的主要活性物质,也不排除光生电子和空穴直接与反应基质作用的可能性.一般认为,光催化过程涉及如下主要过程<sup>[41]</sup>:

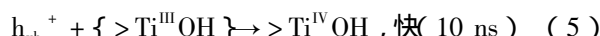
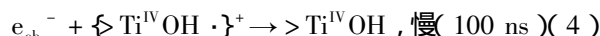
初级过程形成荷电载流子:



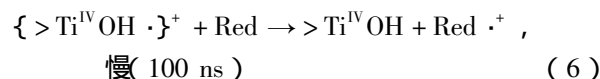
荷电载流子诱捕过程:



载流子复合:



界面间电荷转移,发生氧化-还原反应:



上述反应式中,  $>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$  为初级水化  $\text{TiO}_2$  表面;  $e_{\text{cb}}^-$  为导带电子;  $e_{\text{tr}}^-$  为被捕获的导带电子;  $h_{\text{vb}}^+$  为价带空穴; Red 为电子授体(如还原剂); Ox 为电子受体(如氧化剂);  $\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot\}^+$  为在颗粒表面捕获的价带空穴;  $\{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$  为颗粒表面捕获的导带电子.反应式后的时间为通过激光脉冲光解实验测定的每一步骤的特征时间.可见,界面电荷转移的总效率决定于两个关键过程,一是荷电载流子复合与捕获的竞争(ps 到 ns),二是随后的已捕获载流子与界面电荷转移的竞争( $\mu\text{s}$  到 ms).增加载流子复合的寿命和提高界面电荷转移速率可导致稳态光催化量子效率的提高.这是对光催化过程机制的一般认识,但是对一个特定的催化剂和特定的反应,对其具体机理的研究还很初步,推测多于证据.

### 3 影响半导体光催化反应的因素和提高光催化活性的途径

多相光催化反应由一系列复杂的表面化学物理过程构成,催化剂的组成、晶体结构、粒径、比表面积、表面羟基、处理温度、外场等都对其可能产生影响.围绕这些影响因素已经作了大量详实的研究工作,并取得了许多共识.

#### 3.1 催化剂结构对光催化活性的影响

3.1.1 晶相结构的影响: ① 晶型.常用的  $\text{TiO}_2$  光催化剂有两种晶型:锐钛矿型和金红石型.由于两者的单位晶胞的八面体畸变程度和八面体间相互联接的方式不同<sup>[25]</sup>,与金红石型(禁带宽度为 3.0 eV)相比,锐钛矿型二氧化钛(禁带宽度为

3.2 eV)表面态活性中心较多,所以光催化活性更高<sup>[26]</sup>。近年一些研究表明,通过在锐钛矿型晶体的表面生长薄的金红石型结晶层,能有效地促进锐钛矿型晶体中电子与空穴的电荷分离,形成高催化活性的光催化剂<sup>[27]</sup>。② 晶格缺陷。研究表明,晶格缺陷是光催化反应中的活性位。例如,在晶体表面的 $Ti^{3+}-V$ (空位)缺陷是反应中将 $H_2O$ 氧化为 $H_2O_2$ 过程的活性中心。缺陷点的 $Ti^{3+}-Ti^{3+}$ 间距(0.259 nm)比无缺陷金红石型晶体中 $Ti^{4+}-Ti^{4+}$ 的(0.459 nm)间距小得多,因而它使所吸附羟基的反应活性增加<sup>[21]</sup>。但过多的缺陷也可能成为电子空穴的复合中心而降低反应活性<sup>[28,29]</sup>。③ 晶面。光催化剂不同晶面上粒子的排布不同,因而该晶面的光催化活性和选择性就会有很大的差异。已经证明,在二氧化钛表面,晶面(100)和(101)只吸附分子水,是表面羟基的来源<sup>[30]</sup>。

3.1.2 粒径的影响: 粒径是影响光催化活性的重要因素。与体相 $TiO_2$ 比较,纳米 $TiO_2$ 有更高的光催化氧化还原能力。这是由于纳米半导体粒子的量子尺寸效应使其导带和价带能级变得更为分立,吸收波长蓝移,禁带宽度 $E_g$ 变宽,导带电位更负,价带电位更正。同时,当颗粒粒径小于载流子复合前迁移的距离时,电子与空穴复合几率降低,催化剂的表面积提高,使比表面积对反应速率的约束减小,表面缺陷和活性中心增加<sup>[31,32]</sup>。这些对提高光催化活性都是有利的。

3.1.3 比表面积的影响: 光催化过程不同于一般的多相催化反应,催化剂表面不存在固定的活性中心,比表面积大小可能不是决定光催化反应的关键因素。但对于气固相光催化反应,大比表面积的载体能起到富集气相中低浓度气态污染物的作用,有利于提高基质反应的机会<sup>[33]</sup>。

3.1.4 表面羟基的影响: 二氧化钛表面存在着两种类型的 $OH^-$ ,在 $Ti(IV)$ 上弱键结合的呈碱性,易被加热脱除,一般不会影响光催化活性,而桥连在两个相邻 $Ti(IV)$ 离子上的为Brönsted酸中心,对光催化活性有重要影响<sup>[34]</sup>。研究表明,随着焙烧温度的提高,光催化剂表面 $OH^-$ 的密度迅速下降(表1),光催化活性逐渐减弱。

### 3.2 外加组分对催化剂性能的影响

$TiO_2$ 半导体的禁带宽度较大,仅能利用太阳光中的近紫外线,且量子效率较低。为了提高光催化剂的效率,对 $TiO_2$ 掺杂研究有很多报道。通过添加光

表 1  $TiO_2$  表面羟基数量随热处理温度的变化<sup>[35]</sup>

Table 1 Amount of  $TiO_2$  surface hydroxyls as function of treatment temperature<sup>[35]</sup>

Temperature/°C	Ambience	Density of surface $OH^-$ / ( $\mu eq/g$ )
600	Ar	106
700	Ar	67
800	Ar	43
900	Ar	17

敏剂,引入过渡金属离子、非金属元素及复合其它半导体等方法都能一定程度改善光催化的量子效率。

3.2.1 促进光生电子和空穴的分离: ① 有机染料光敏化<sup>[36]</sup>。将光活性化合物(光敏剂)通过化学或物理方法紧密结合于光催化剂表面,光照时,光敏剂受激将电子注入到半导体的导带,可获得与单独半导体受光激发一样的效果。由于光敏剂能被更宽波长范围的光所激发,所以引入光敏剂可提高光半导体对可见光的响应。这种方法多用于光电转换和太阳能电池的制备<sup>[37]</sup>。对于光催化能否应用,取决于有机光敏剂本身的光稳定性以及能否紧密结合在光催化剂表面。② 复合半导体。复合半导体可以分为半导体-绝缘体和半导体-半导体复合两类。在前一类复合体中,绝缘体起载体作用,这将在载体部分叙述;后一类复合体中,杂质半导体的作用则依赖于两者的相对禁带宽度。当浅带半导体 $CdS$ 与 $TiO_2$ 复合时,光生电子产生于 $CdS$ 并迁移到 $TiO_2$ ,一方面需要的激发光频率低,另一方面这种迁移有利于电荷的分离,所以光催化活性随着 $CdS$ 浓度的增大有明显提高<sup>[38]</sup>。对宽带隙半导体掺杂,如 $SnO_2$ 与 $TiO_2$ 的复合<sup>[39]</sup>,光催化活性的改善被认为是由于空间效应促进了电子和空穴的分离。不过,这些认识尚比较肤浅,事实上,依赖于沉积条件复合半导体的活性差别很大,过量的掺杂往往适得其反<sup>[40]</sup>。③ 贵金属沉积。当给 $TiO_2$ 表面沉积某些贵金属(如: $Pt$ 、 $Au$ <sup>[41]</sup>等)时,费米能级的持平使得电子从n型半导体向金属流动,形成能捕获光生电子的肖特基势垒(Schottky barrier),可抑制电子和空穴的复合。付贤智等人的研究表明<sup>[42]</sup>,铂修饰的 $TiO_2$ 比单一 $TiO_2$ 对苯有更高的降解率和矿化率。Harade研究了 $Pt/TiO_2$ 对水中有机磷杀虫剂的降解<sup>[43]</sup>,发现其反应速度比 $TiO_2$ 高6倍。但需要注意的是,沉积过多的贵金属会减少催化剂的比表面积,同时还易形成电子空穴的复合中心,且铂的加入方法对活性也有

较大的影响。

3.2.2 增加表面活性中心的数量：① 过渡金属粒子掺杂。过渡金属掺杂的一般方法是通过少量可溶性金属盐类浸渍半导体粉末，随后经焙烧制成<sup>[44]</sup>。适当的过渡金属离子掺杂可以在半导体晶体中引入晶格缺陷，使之形成更多的光催化活性位，但过多的掺杂量会增加催化剂表面载流子复合中心的数目，使活性下降。Choi 等研究了 21 种金属离子对 TiO<sub>2</sub> 的掺杂效果<sup>[45]</sup>，发现 0.1% ~ 0.5% 的 Fe<sup>3+</sup>、Mo<sup>2+</sup>、Ru<sup>2+</sup>、Os<sup>2+</sup>、Re<sup>5+</sup>、V<sup>4+</sup> 和 Rh<sup>3+</sup> 等离子掺杂能够提高 TiO<sub>2</sub> 光催化反应活性，掺入 Co<sup>2+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 则有负作用。② 超强酸化。固体超强酸对烷烃的异构化和裂解都有极高的催化活性。付贤智等人发现 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> 固体超强酸光催化剂同样具有非常高的光催化活性<sup>[46,47]</sup>。给 TiO<sub>2</sub> 引入 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，可有效抑制 TiO<sub>2</sub> 在焙烧时所发生的晶相转变、晶粒长大以及比面积的下降，并在表面形成强的 Lewis 酸和 Brønsted 酸中心。表面酸性中心可加速光生电子向 TiO<sub>2</sub> 表面活性中心的转移，增加界面电子转移的速度，减少光致空穴复合的几率；另外，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的强诱导效应还可增强钛离子对表面氧的吸附。这些对提高催化剂的活性和反应量子效率都是有利的。

### 3.3 外场效应的影响

光催化反应性能除与催化剂的组成、晶相结构和表面性质等有关外，各种外场，如热场、电场、微波场和超声波场等，也对其有促进作用。电场对催化剂表面的电子和空穴有定向分离，减少复合几率的作用，微波场通过强极化作用能提高光生电子的跃迁几率，超声作用则通过其超空泡效应在催化剂表面产生瞬间的高温、高压极限条件可加速反应的进行。

3.3.1 光热耦合催化：加热对光催化有如下作用：通常意义上的“热”催化作用，即通过反应体系温度的提高来提高反应的速率；增加催化剂的光吸收，常用的 TiO<sub>2</sub> 半导体的本征光吸收是间接跃迁过程，需要吸收或发射声子，使跃迁的动量守恒。热场的引入使 TiO<sub>2</sub> 微晶内的晶格振子热运动加剧，增加导带电子在光照作用下吸收和发射声子的几率，从而增加了带间间接跃迁几率，提高了光吸收效率。付贤智等在 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂光化分解苯的研究中发现<sup>[48]</sup>，光催化和热催化具有耦合效应：TiO<sub>2</sub> 在 35℃ 光催化反应和 120℃ 纯热催化反应的苯转化率分别为 3.3% 和 16.2%，而 120℃ 在紫外光照射下反应转化率达 52.3%，是前二者之和的 2.7 倍。

3.3.2 电场助光催化：电场助光催化反应是通过将 TiO<sub>2</sub> 负载到钛片、导电玻璃 (OTE) 等材料上制成二维(三维)TiO<sub>2</sub> 光电极，插入含污染物的溶液中，通过加阳极偏压的方式来实现。其原理是：对浸在电解质溶液中的 TiO<sub>2</sub> 膜施加阳极偏压，能在距膜表面一定距离的区域(用 W 表示)内产生电势降(内部电场)，其方向由溶液指向 TiO<sub>2</sub> 膜的内部。W 区域电场梯度的大小与 TiO<sub>2</sub> 膜表面吸附阴离子的种类和数量及阳极偏压的大小有关。在一定波长光的激发下，W 区域内的光生空穴受内部电场的作用可迅速迁移到表面，而光生电子则通过外电路迁移到对电极表面，导致氧化还原反应发生。施加阳极偏压可得到比单纯光催化过程更高的反应效率。Vinodgopa 研究了染料 AO7 在 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/OTE 上的光催化降解<sup>[49]</sup>，发现在单通氧气的条件下，反应 150 min 时 AO7 的浓度只下降 84%，而在氮气气氛下，当把阳极偏压的数值由 0.43 V 提高到 0.83 V(小于 AO7 的氧化电位)时，AO7 则可完全降解。

3.3.3 微波场助光催化：将微波场引入光催化反应体系可产生微波-光耦合催化现象。付贤智等发现，施加微波能提高 TiO<sub>2</sub> 催化剂对 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的光催化氧化活性<sup>[48]</sup>，活性从单纯光催化条件下的 27% 提高到相应微波光催化时的 32%。认为微波场的存在，① 可增加催化剂的光吸收，微波场通过对催化剂的极化作用使其表面可产生更多的悬空键和不饱和键，从而在能隙中形成了更多的附加能级(缺陷能级)，使光吸收红移，吸收利用率提高；② 可抑制载流子的复合，微波场可使催化剂的缺陷成为电子或空穴的捕获中心，降低电子-空穴的复合率；③ 可促进水的脱附，在气-固光催化反应过程中，环境空气中的水及光催化产物水在催化剂表面强烈吸附，对光催化反应有抑制作用。在微波场下，吸附的水分子可从催化剂表面脱附，促使更多的表面活性中心参与反应；④ 可促进表面羟基生成游离基，微波辐射使表面振动激发态羟基的数目增多，有利于羟基游离基的生成<sup>[50]</sup>。

3.3.4 超声波场的作用：超声波有超声空化作用，通过使液体中微小气泡快速的形成和破裂在气泡附近很小的区域产生瞬间高压(可达几千个大气压的激流)、高温(可达 10<sup>4</sup> K)和高速冲流，可加速降解产物从催化剂表面的脱附；可在液固界面引起空化效应、微喷射冲击和激波破坏，引起光催化剂微粒间高速碰撞，使光催化剂颗粒变小，比表面积增

大,产生更多的活性中心;产生超空泡效应,形成有利于反应进行的瞬间局部高温高压条件。王涵慧等人利用超声作用与光催化作用耦合降解硫化氢<sup>[50]</sup>,发现反应 10 min,反应中释放的氢气量比单纯光催化提高了 15.8 倍。

### 3.4 载体效应

虽然纳米尺寸的光催化剂有着较强的光催化活性,但是纳米粉体在实际使用时,对固液过程存在易团聚和反应后难回收的问题,对气固过程,则存在易堵塞,传质阻力高的弊病。因此,光催化剂的负载化对光催化技术的实用化非常重要。合适的载体材料可以增加反应的有效比表面积、提供适合的孔结构、提高催化剂的机械强度、热稳定性和抗毒性能,并降低催化剂的生产成本<sup>[52,53]</sup>。

3.4.1 常用载体: ① 硅质材料,包括富含硅的玻璃类、陶瓷类、硅质类载体材料。玻璃类,如普通玻璃片、环、珠、弹簧、纤维、二氧化硅片、硅片,光纤等<sup>[54-57]</sup>,价格便宜、购买方便、透光性好,是实验室的首选载体。玻璃类材料的缺点主要在于对光催化剂的负载量少,同时在制备过程中,玻璃中的钠离子会渗入光催化剂层,对催化活性有负面影响<sup>[38]</sup>。陶瓷类,如瓷珠、瓷砖、蜂窝陶瓷等<sup>[58-60]</sup>,其价廉、稳定且坚固耐用。硅质类,包括水泥、珍珠岩、粘土等<sup>[61-63]</sup>,稳定性强,可以粘结光催化剂于表面,但是负载量少,耐久性差。这些常用于空气净化、水净化辅助功能材料制备方面。② 金属类,常用的有镍片(泡沫镍)、铝片、钛片、铜片和不锈钢片等一些耐腐蚀的金属材料<sup>[64,65]</sup>,主要用于电助光催化反应。③ 有机聚合物类,包括 Nafion 树脂(全氟磺酸薄膜)等耐腐蚀的有机材料<sup>[66]</sup>。如将聚四氟乙烯微粒和二氧化钛混合烧结并压制成薄板,由于氟树脂可以形成多孔结构,外部气体可以扩散到内部,这已被用于隧道内的汽车尾气光催化消除<sup>[67]</sup>。④ 其他类,如分子筛、活性炭、无纺布、纸等<sup>[68-70]</sup>。分子筛有极大的比表面积和规则的孔洞结构,不但可以富集污染物,而且其有可剪裁的内外表面,是一种较好的载体材料;活性炭有负载量大、吸附性强、耐腐蚀、价廉等特点,是一种有广阔应用前景的载体。用纸负载的光催化剂可作为墙纸使用于室内空气净化。

3.4.2 负载方法: ① 粉体烧结法<sup>[62]</sup>,这是采用最早的负载方法。它将光催化剂纳米粉体分散在水中或其它溶液中用载体浸渍,经常温下或 100℃ 左右脱水干燥,然后在 550℃ 左右焙烧而成(也可干燥

后,直接使用)。虽然这种方法简单易行,但负载的牢固性欠佳,分布不均,透光性也比较差。② 溶胶-凝胶法<sup>[55-57]</sup>,以钛的无机盐类(如  $\text{TiCl}_4$ )或钛酸酯类(如  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ )作为前驱物,将其溶于醇中(液体无机钛盐类可直接使用),再在室温下加入到中强酸度的水溶液中,当其发生强烈水解形成溶胶后,采用旋转或浸渍-提拉等方法将溶液涂于衬底上,再经热处理可形成纳米薄膜光催化剂。溶胶-凝胶法形成的光催化薄膜,粒径分布集中、比表面积大、分布均匀、结合牢固。这种方法是目前最为常用的负载方法,适用不同形状载体如在玻璃、不锈钢、钛片等材料表面光催化功能膜的制备。<sup>[71]</sup>③ 偶联法<sup>[72]</sup>,将硅偶联剂、环氧粘合剂等偶联剂与纳米光催化剂的均匀混合物涂抹在载体表面或同时加入载体,均匀搅拌后,经干燥可制成负载型光催化剂。该法简单方便,但由于偶联剂多为有机物,这种催化剂的耐腐蚀性较差,同时由于粘合作用,光催化剂的比表面积也比较小。④ 掺杂法<sup>[73]</sup>,在载体尚未成型前,在载体原料中加入光催化剂或加入光催化剂的前驱物,使光催化剂直接负载在载体上。日本石原产业开发的 P-ST-H11 光催化剂就是将二氧化钛粉末加入到活性炭、无机纤维和纸浆中,经抄制成纸再复合成蜂窝状而得到的二次加工产品,其已被用于除臭抗菌室内空气净化机<sup>[74]</sup>。⑤ 水解沉淀法<sup>[75]</sup>,根据  $\text{OH}^-$  与  $\text{TiO}^{2+}$  反应生成  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  的原理,通过一个可控制的、缓慢的化学反应释放出的  $\text{OH}^-$  与可溶性钛酸盐进行反应生成  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,将其在原位沉积在载体表面,随后经过焙烧制成负载型光催化剂。这种方法的反应条件温和、设备简单,可适用于多种载体,但制备时间长、沉积过程受多种因素影响,所形成的膜均匀性也较凝胶法差。⑥ 电泳沉积法<sup>[76]</sup>,以  $\text{TiO}_2$  光催化剂为例,在新制备的  $\text{TiO}_2$  溶胶中,以导电性载体为阴极,惰性导体为阳极,在恒电位下通过  $\text{TiO}_2$  溶胶的电泳使其沉积到载体上,从而得到均匀的  $\text{TiO}_2$  光催化剂薄膜。⑦ 分子吸附沉积法<sup>[77]</sup>利用大比表面积载体强物理或化学吸附性能将钛的无机盐类(如  $\text{TiCl}_4$ )或钛酸酯类(如  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ )等吸附在载体表面,然后让其在潮湿空气中水解,再经高温煅烧即可制备出负载型二氧化钛薄膜。⑧ 离子束溅射注入法(ICB)<sup>[78]</sup>,在不同气氛中,利用荷能粒子轰击靶材表面,使被轰击出的粒子在基片上沉积。如以高纯钛为靶材料,在氧气气氛和加速电场的作用下可使二氧化钛沉积在负载基片板上。用这种方

法可以制备高纯、致密的  $\text{TiO}_2$  薄膜,并且通过对反应气氛的改变,可以注入不同的非金属元素. Anpo 利用离子束溅射注入法制备出了不同离子掺杂的  $\text{TiO}_2$ <sup>[79]</sup>,使  $\text{TiO}_2$  的吸收光谱大范围红移,对太阳光谱的利用率达到 20% ~ 30%. ⑨ 电化学水解法,以载体钛片为阴极,惰性导体为阳极,通过电解在钛片上表面形成  $\text{TiO}_2$  薄层<sup>[80]</sup>. ⑩ 化学气相沉积法<sup>[81]</sup>,通过使钛的挥发性化合物的蒸气在加热的载体上凝聚、反应转化成  $\text{TiO}_2$ .

## 4 光催化技术在环境污染治理中的应用

### 4.1 大气及室内污染物的光催化氧化

从汽油、建筑材料、家具、香烟和电器等释放到大气挥发性有机化学物质多达 350 种,其中包含甲醛、氨、二氯(三氯)乙烯、二甲苯、一氧化碳,二氧化氮,二氧化硫等高风险、高毒害气体. 这些化学物质会引发人类和动物中枢神经系统、呼吸系统、生殖系统、循环系统和免疫系统的功能异常,出现头痛、

咽喉发干和皮炎,损害 DNA,长期吸入甚至可以引起白血病、癌症等难治之症. 研究表明,利用光催化技术可以高效降解或完全矿化这些常见的气相有机污染物,而不产生二次污染<sup>[6]</sup>. 目前,对于大气及室内污染物的光催化净化主要集中在研制高活性的负载型光催化剂以及对含负载型光催化剂的空气净化装置的设计方面. 美、日已经有利用光催化技术制备的空气净化设备,用于处理室内、隧道、医院内的有害气体. 家用和车用光催化空气净化器有良好的净化空气、杀菌、除尘的效果.

### 4.2 水中污染物的光催化降解

水中的污染物主要来源于工业废水、生活废水以及水处理过程中引入的污染物,其中包括有机磷化合物(杀虫剂、农药等)、含卤素化合物、表面活性剂、染料、烃类、苯类、油类、酚类、醚类以及重金属离子等. 研究表明,利用光催化技术不但可以使这些有机物彻底地降解为无机盐和  $\text{CO}_2$ ,而且能使重金属离子还原消除,见表 2. 在生活废水中,氯代物、表

表 2 光催化氧化降解水中有害、有毒污染物实例

Table 2 Some examples for oxidation of pollutants in water phase by photocatalysis

Wastewater	Contaminations	Light source	Main production
Living waste water <sup>[82-86]</sup>	Halogen, Oil, Surfactants. <i>et al.</i>	UV, Solar light	$\text{CO}_2$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{H}_2\text{O}$
Dye and textile waster water <sup>[87-90]</sup>	Alizarin Red, Acid Rose Red B, Active chlorine, Active red X-3B, Rhodamine dye, Azo dye, Methylorange, Shangdacid and Green B. <i>et al.</i>	UV, Solar light	$\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , Inorganic ion
Pesticides, insecticides, and herbicides <sup>[91-95]</sup>	Methymol, Dichlorvos, Monocrotophos, Imidacloprid, Deltamethin, Phorate, Atrazine, Methyl parathion, Fenitrothion. <i>et al.</i>	UV, Solar light	$\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$
Oil <sup>[59-63]</sup>	Hydrocarbon, Surfactant. <i>et al.</i>	UV	$\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CO}_2$
Industry waste water <sup>[86, 96, 97]</sup>	$\text{Cr}(\text{VI})$ , $\text{CN}^-$ , Oil and surfactant, <i>et al.</i>	UV, Solar light	$\text{Cr}(\text{III})$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CO}_2$

面活性剂和油类等是主要的污染物. Calza 等人研究了  $\text{CCl}_3\text{Br}$ 、 $\text{CBr}_3\text{F}$ 、 $\text{CHCl}_2\text{Br}$  和  $\text{CH}_2\text{BrCl}$  的光催化降解反应<sup>[98]</sup>,发现该反应由  $\text{Cl}$  自由基引发后经链增长、链终止,最终生成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCl}$ . 对于含苯基和长链烷烃的表面活性剂,虽然光催化作用很难将其彻底氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,但是光催化通过打碎苯环和长链烷烃可减少其在微生物处理中对细菌的毒害作用,有利于进行微生物处理. 胡将军发现利用光催化处理 120 min 废水的 COD 值仅有原值的  $1/2$ <sup>[99]</sup>. 目前,已有利用光催化和微生物处理技术联合处理生

活废水的报道<sup>[100, 101]</sup>. 染料废水因其色度高和毒害作用强而难于处理,而利用光催化技术在几个小时内就可将多种染料彻底脱色和氧化. 农药废水由于其高毒害作用一直是困扰科研人员的一个难题,而光催化剂无疑是解决这个问题的一条最佳方法. 光催化技术能将含磷和含氮的有机化合物的结构彻底破坏而使其丧失毒性. 利用悬浮在油表面的负载光催化剂也可以实现对大面积水域油污染的有效处理. 含有其它有机物,如含醇废水的半导体光催化也

有详细的研究<sup>[102]</sup>。

#### 4.3 光催化氧化技术的其它应用

光催化氧化技术还在制备自洁功能建筑材料和超亲水材料及医疗等方面有广泛的应用,这方面有大量的研究和新闻报道。已有多家研究单位成功研制出光催化膜功能材料,这种净化膜涂层可用于建筑物的外墙及内墙面,实现室内外大气的同时净化,集环境保护与建筑功能于一体。最近,福州大学研制的光催化自清洁灭菌陶瓷已投入生产。日本 TOTO (东陶)公司研制成功的自洁玻璃和自洁瓷砖也已用于装饰医院的墙壁。还可利用  $\text{TiO}_2$  光催化剂的超亲水性制备抗雾功能材料。在生命科学领域, $\text{TiO}_2$  分散体系可杀灭细菌和病毒,如酵母菌和大肠杆菌等。利用  $\text{TiO}_2$  的光催化活性借助光纤传导紫外光可杀死癌细胞,显然是一种很有前途的制癌方法<sup>[7,101]</sup>。光催化技术还可用于有机合成,如以 Q-ZnS 为光催化剂,以甲醇水溶液为原料,在光照下可使乙二醇的产率高达 90%<sup>[103]</sup>。

### 5 结语与展望

我们仅列举了近 30 年来关于光催化研究的部分成果,事实上,光催化研究的内容涉及光催化剂的制备(包括新催化剂的开发, $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdS}$  等光催化剂的各种改性或修饰)、光催化作用机理研究、光催化技术的工程化、光催化技术的各种应用研究和产品开发等等从基础到应用研究的各个方面。作者一直在思考现今光催化研究的活跃局面能否长久的持续下去?过去的研究可以说已经积累了大量的资料,获得了不少理性认识,未来的研究应该朝哪个方向发展?从当今全球对社会经济持续发展的强烈关注考虑,由于光催化学科从一开始致力于清洁能源的开发(光解水制氢)到现在与环境保护及治理紧密结合,它始终没有离开人类所关注的重大问题,其强大的生命力和发展潜力是不应怀疑的。然而,正如在前面所论述的那样,现今所知道的光催化剂的效率和太阳能的利用率很低,目前已开发出的各种光催化产品远没有达到人们所预期的功能,所以光催化未来的发展取决于其是否能在能源和环境治理中真正地起到应有的作用。要做到这一点,必须深化对光催化现象的认识和提高催化剂的制备水平。目前关于光催化剂对各种有机物氧化降解的普适性已成为共识,虽然不同的有机物由于结构、组成上的差别在降解活性上有一些差别,但总体上看,光催化基

本上是一个没有选择性的化学过程,所以再进行大量的不同反应物的光催化活性的评价研究意义已不是很显著,当前重复研究、无明显根据的解释已时有出现。所以作者认为未来的光催化研究应该集中在机理的深刻认识、光响应范围宽和量子效率高的催化剂制备、和光催化剂技术工程化及新型光催化产品开发四个方面。

首先要高度重视反应机理的研究。从一开始人们一直沿用半导体能带理论来解释光催化过程,虽然这一理论已经被普遍的接受,但不是所有的实验结果都能完全用它可给出清楚的解释。比如, $\text{TiO}_2$  经金属离子或硫酸根修饰后,有时光催化剂的能带结构、光吸收及其带边并没有发生明显的改变,而光催化活性却有显著的提高;有时光催化剂的吸光度显著降低,其活性反倒提高。再如关于杂质掺入量对催化剂活性的影响,掺杂使活性提高时认为杂质是载流子的分离中心,而掺杂使活性降低时认为杂质又是载流子的复合中心,来自能带理论的这种解释并不能告诉人们杂质影响的本质原因。最近有研究表明,沸石分子筛也是一种好的光催化剂<sup>[104]</sup>,作为绝缘体,其作用机理尚难从半导体的概念上去认识。因此,应该结合当代对多相催化的理解寻求从分子水平上了解光催化的本质,这就要求研究者一方面要加强光催化动力学,特别是反应中间体测定的研究,另一方面要采用先进的物理表征手段原位测定光照下所发生在催化剂表面的微观物理和化学过程,并通过机理的认识来指导高效光催化剂的合成。

其次是光催化剂的开发。目前公认的真正能实际使用的光催化剂只有  $\text{TiO}_2$ ,其已采用各种方法制备,如 Sol-Gel 法、改进的 Sol-Gel 法、MOCVD 法、磁控溅射法、反向胶束法等;能够获得的各种钛源,如各种有机钛酸酯、各种无机钛、金属钛和其它有机钛化物等,能使用的可种沉淀剂,如各种有机的和无机的化合物等进行了合成制备研究,也进行了大量的各种掺杂、复合等体相和表面的修饰研究,这些方法都没有获得光催化活性的重大改进的效果。最近,Asahi 通过溅射法和氨气气氛焙烧法合成  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  光催化剂粉体及膜<sup>[105]</sup>,它对小于 500 nm 的光波有响应,可在太阳光及室内微光条件下,光催化降解甲基蓝,气态乙醛,并维持较高的亲水性,同时  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  光催化剂还具有耐酸、碱、 $\text{H}_2\text{O}_2$  腐蚀的特点。Shahed 通过在天然气火焰上有控制的燃烧金属  $\text{Ti}$ <sup>[106]</sup>,得到了一种 C 改性的  $n\text{-TiO}_2$ ,吸收波长小于



535 nm, 禁带宽度为 2.3 eV, 发现其在 0.3 V 的电场和  $40 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$  的可见光辐照下能有效分解水。这些非常规制备技术的应用为  $\text{TiO}_2$  的性能修饰研究注入了新的活力, 但是未来除了探索新的二氧化钛合成和改性方法外, 还应特别重视非氧化钛, 包括钛基的和非钛基的光催化剂的合成和开发。

第三是进行光催化技术的工程化研究和开发光催化剂的新应用。目前已开发的光催化产品效率不高的原因不仅仅在于催化剂活性偏低, 还与光催化技术工程化研究的滞后有关。以空气和污水净化器为例, 对催化剂的负载化、光源布局、待净化流体与催化剂接触方式等可以最大限度的提高催化剂的利用率的影响因素还缺乏系统的研究。此外, 在环境污染日益严重的今天, 既然现用催化剂的效率决定了其难于处理高浓度和量大的污染物, 就应该把更多的注意力先放在某些污染处理量不大或者有显著光照的场合, 如室内空气、饮用水的灭菌和净化, 建筑物的外墙面等方面的研究, 同时寻求开发其它的新应用领域, 如在医疗、新材料光催化合成等等。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C : Photochem. Rev.*, 2000, **1** : 1
- [ 2 ] Farauto R J, Heck R M. *Catal. Today*, 2000, **55** : 179
- [ 3 ] Mills A, Leहुntes S. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 1997, **108** : 1
- [ 4 ] Hoffman M R, Mattin S T, Choi W, Bahnemann D W. *Chem. Rev.*, 1995, **95** : 69
- [ 5 ] Zhang Pengyi ( 张彭义 ), Yu Gang ( 余刚 ), Jiang Zhanpeng ( 蒋展鹏 ). *Adv. Environ. Sci.* ( 环境科学进展 ), 1997, **5** : 1
- [ 6 ] Fujishima A, Tryk D A, Honda K. *Electrochimica Acta.*, 2000, **45** : 2363
- [ 7 ] Ollis D F. *CR Acad. Sci. Paris, Serie IIc, Chimie : Chemistry*, 2000, **3** : 405
- [ 8 ] Fank S N, Bard A J. *J. Phys. Chem.*, 1977, **81** : 1484
- [ 9 ] Carey J H, Lawrence J. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1976, **16** : 697
- [ 10 ] Fox M A, Dulay M T. *Chem. Rev.*, 1993, **93** : 341
- [ 11 ] Stafford U, Gray K A, Kamat P V. *Chem. Rev.*, 1996, **96** : 77
- [ 12 ] Han Zhaohui ( 韩兆慧 ), Zhao Huaqiao ( 赵华侨 ). *Progress in Chemistry* ( 化学进展 ), 1999, **11** : 1
- [ 13 ] Robert D, Malato S. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **291** : 85
- [ 14 ] Romero M, Blanco J, Sánchez B, Vidal A, Malato S, Cardona A I, Garcia E. *Solar Energy.*, 1999, **66** : 169
- [ 15 ] Herrmann J M. *Catal. Today*, 1999, **53** : 115
- [ 16 ] Li X Z, Li F B, Yang C L, Ge W K. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 2001, **141** : 209
- [ 17 ] Fu Xianzhi ( 付贤智 ). 2000 National Conference on Photocatalysis ( 2000 全国光催化学术会议会议论文集 ), Fuzhou ( 福州 ), 2000. 19
- [ 18 ] Ray A K, Antonie A C, Beenackers M. *Catal. Today*, 1998, **52** : 73
- [ 19 ] Lee S H, Kang M, Cho S M, Han G Y, Kim B W, Yoon K J, Chung C H. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 2001, **146** : 121
- [ 20 ] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238** : 37
- [ 21 ] Shen Weiren ( 沈伟韧 ), Zhao Wenkuan ( 赵文宽 ), He Fei ( 贺飞 ), Fang Youling ( 方佑龄 ). *Progress in Chemistry* ( 化学进展 ), 1998, **10** : 349
- [ 22 ] Wang K H, Tsai H H, Hsieh Y H. *Chemosphere.*, 1998, **36** : 2763
- [ 23 ] Linsebigler A L, Lu Guangquan, Yates Jr T. *Chem. Rev.*, 1995, **95** : 735
- [ 24 ] Jin Zhengsheng ( 金振声 ). 2000 National Conference on Photocatalysis ( 2000 全国光催化学术会议会议论文集 ), Fuzhou ( 福州 ): 2000. 4
- [ 25 ] Fan Chongzheng ( 范崇政 ), Xiao Jiaoping ( 肖建平 ), Ding Yanwei ( 丁延伟 ). *Chin. Sci. Bull.* ( 科学通报 ), 2001, **46** : 265
- [ 26 ] Pecchi G, Reyes P, Sanhueza P, Villasenor J. *Chemosphere.*, 2001, **43** : 141
- [ 27 ] Wei Zhidong ( 魏子栋 ), Yin Fei ( 殷菲 ), Tan Jun ( 谭君 ), Tang W Z, Hou Wanguo ( 侯万国 ). *Chem. Bull.* ( 化学通报 ), 2001, **64** : 76
- [ 28 ] Gao Wei ( 高伟 ), Wu Fengqing ( 吴凤清 ), Luo Zhen ( 罗臻 ), Fu Juxia ( 富菊霞 ), Wang Dejun ( 王德军 ), Xu Baokun ( 徐宝琨 ). *Chem. J. Chin. Univ.* ( 高等学校化学学报 ), 2001, **22** : 660
- [ 29 ] Bilmes S A, Mandelbaum P, Alvarez F, Victoria N M. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104** : 9851
- [ 30 ] Da Zhiming ( 戴智铭 ), Zhu Zhongnan ( 朱中南 ), Gu Hongchen ( 古宏晨 ). *Chemical Reaction Engineering and Technology* ( 化学反应与工艺 ), 2000, **16** : 185
- [ 31 ] Li Fengsheng ( 李凤生 ). *Technology of Super Fine Powder* ( 超细粉体技术 ), Beijing ( 北京 ): National defence Industry Press ( 国防工业出版社 ), 2000.
- [ 32 ] Tomkiewicz M. *Catal. Today*, 2000, **58** : 115
- [ 33 ] Li Xueping ( 李学萍 ), Yi Feng ( 尹峰 ), Xiao Xurui ( 肖绪瑞 ). 2000 National Conference on Photocatalysis

- (2000 全国光催化学术会议论文集), Fuzhou (福州), 2000. 158
- [ 34 ] Shang Jing (尚静), Du Yaoguo (杜尧国), Xu Zili (徐自力). *Techniques and Equipments for Environmental Pollution Control* (环境污染治理技术与设备), 2000, **1**: 67
- [ 35 ] Barbeni M, Morello M, Pramauro E, Pelizzetti E, Vincenti M, Borgarello E, Serpone N. *Chemosphere.*, 1987, **16**: 1165
- [ 36 ] Wang Chuanyi (王传义), Liu Chunyan (刘春艳), Shen Tao (沈涛). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1998, **19**: 2013
- [ 37 ] Chen H, An T C, Fang Y J. *J. Mol. Catal.*, 1999, **147**: 165
- [ 38 ] Kumar A, Jain A K. *J. Mol. Catal. A: Chemical.*, 2001, **165**: 265
- [ 39 ] Shi Liyi (施利毅), Li Cunzhong (李春忠), Gu Hongchen (古宏晨), Fang Dingye (房鼎业). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 336
- [ 40 ] Liu Ping (刘平), Zhou Tingyun (周廷云), Lin Huaxiang (林华香), Fu Xianzhi (付贤智). *Acta Physico-Chimica Sinica.* (物理化学学报), 2001, **17**: 265
- [ 41 ] Li X Z, Li F B. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**: 2381
- [ 42 ] Fu X, Zeltner W A, Anderson M A. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1995, **6**: 209
- [ 43 ] Harade K, Hisanaga T, Tanaka K. *Wat. Res.*, 1990, **24**: 1415
- [ 44 ] Marta I L. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1999, **23**: 89
- [ 45 ] Choi W Y, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 13669
- [ 46 ] Fu Xianzhi (付贤智), Ding Zhengxin (丁正新), Su Wenyue (苏文悦), Li Danzheng (李旦振). *Chin. J. Catal.* (催化学报), 1999, **20**: 321
- [ 47 ] Su Wenyue (苏文悦), Fu Xianzhi (付贤智), Wei Ke-mei (魏可镁). *Acta Physico-Chimica Sinica.* (物理化学学报), 2001, **17**: 28
- [ 48 ] Fu Xianzhi, Zeltner W A, Anderson M A, Kamat P V, Meisel D, Eds., *Application Photocatalytic Purification of Air*, Amsterdam: Elsevier Science B V, Vol. 103, 1996. 44
- [ 49 ] K Vinodgopal, Kamat P V J. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**: 841
- [ 50 ] Zheng Yi (郑宜), Li Danzheng (李旦振), Fu Xianzhi (付贤智). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2001, **22**: 443
- [ 51 ] Wan Hanhui (王涵慧), Yu Jiayong (俞稼镛), Luo Nanyi (罗南义). *Photographic Science and Photochemistry* (感光科学与光化学), 1998, **16**: 182
- [ 52 ] Zhu Hongfa (朱洪法). *Preparation of Catalyst Support and Applied Techniques* (催化剂载体制备及应用技术), Beijing (北京): Petroleum Industry Press (石油工业出版社), 2002.
- [ 53 ] He Fei (贺飞), Tang Huaijun (唐怀军), Zhao Wenkuan (赵文宽), Fang Youling (方佑龄). *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control* (环境污染治理技术与设备), 2001, **2**: 47
- [ 54 ] Sun R D, Akira N, Itaru W, Toshiya W, Kazuhito H. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2000, **136**: 111
- [ 55 ] Robert D, Piscopo A, Heintz O, Weber J V. *Catal. Today*, 1999, **54**: 291
- [ 56 ] Xu Y, Zheng W, Liu W. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1999, **122**: 57
- [ 57 ] Grieken R, Aguado J, L6pez-Muoz M J, Marug6n J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, **148**: 315
- [ 58 ] Zhao Qingnan (赵青南), Yu Jiaguo (余家国), Zhao Jianxiu (赵建修), Fen Weiming (冯为民). *China Ceramics* (中国陶瓷), 1999, **35**: 16
- [ 59 ] Fang Youling (方佑龄), Zhao Wenkuan (赵文宽), Yi Shaohua (尹少华), Dong Qinghua (董庆华), Sun Yubin (孙育斌). *Chin. J. Appl. Chem.* (应用化学), 1997, **14**: 81
- [ 60 ] Moazzem M, Gregory Hossain, Raupp B. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, **54**: 3027
- [ 61 ] Fan Changchang (程沧沧), Hu Dewen (胡德文), Zhao Limin (赵俐敏). *Chongqing Environmental. Chemistry* (重庆环境化学), 1998, **20**: 28
- [ 62 ] Hu Chun (胡春), Wang Yizhong (王怡中). *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2001, **21**: 123
- [ 63 ] Yang Yang (杨阳), Chen Aiping (陈爱平), Gu Hongchen (古宏晨), Dai Ziming (戴智铭), Gu Zhen-grong (古政荣), Tao Yong (陶咏). *Chin. J. Catal.* (催化学报), 2001, **22**: 177
- [ 64 ] Italo M, Paolo P. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, **54**: 3107
- [ 65 ] Liu Hong (刘鸿), Cheng Shaoan (陈少安), Zhang Jianqing (张鉴清), Cao Chunan (曹楚南). *Chin. Environ. Sci.* (中国环境科学), 1998, **18**: 548
- [ 66 ] 藤山岛 桥本和仁. 光触媒およびその製造方法. 日本: 公开特许公报, 平 7-171408, 1995-07-11
- [ 67 ] 西方聪 西村智明 北野功. 污染物质除去用の光触媒 ツート. 日本: 公开特许公报, 平 9-57096, 1997-03-04
- [ 68 ] Durgakumari V, Subrahmanyam M, Subba K V, Ratnamala A, Noorjahan M, Keichi T. *Appl. Catal. A: General.*, 2002, **234**: 155
- [ 69 ] Shoji N, Yu H, Ishihara S I, Nagata M, Iio K, Nagasawa

- C, Ihara H. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2002, **177**: 253
- [ 70 ] Ku Y, Ma C M, Shen Y S. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2001, **34**: 181
- [ 71 ] Zhang Pengyi (张彭义), Yu Gang (余刚), Jiang Zhanpeng (蒋展鹏). *Chin. Environ. Sci.* (中国环境科学), 2000, **20**: 436
- [ 72 ] Zhang Feng (张峰), Li Qinglin (李庆霖), Yan Jianjun (杨建军), Zhang Zhijun (张治军). *Chin. J. Catal.* (催化学报), 1999, **20**: 229
- [ 73 ] Yan Xiuru (颜秀茹), Li Xiaohong (李晓红), Huo Mingliang (霍明亮), Guo Weiwei (郭伟巍), Gong Yongjin (巩永进). *Acta Physico-Chimica Sinica.* (物理化学学报), 2001, **17**: 23
- [ 74 ] Huang Hansheng (黄汉生). *Modern Chemical Industry* (现代化工), 1998, **12**: 39
- [ 75 ] Shen Hangyan (沈杭燕), Tang Xinsuo (唐新硕), Guan Minyuan (管敏远), Qi Weijun (齐卫军). *Chin. J. Mol. Catal.* (分子催化), 1999, **13**: 435
- [ 76 ] Fan F R, Liu H Y, Bard A J. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**: 4418
- [ 77 ] Tennakone K, Kottegoda I R M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, **93**: 79
- [ 78 ] Cao Maosheng (曹茂盛), Guan Changbin (关长斌), Xu Jiaqiang (徐甲强). *Introduction of Nano Material* (纳米材料导论). Haerbin (哈尔滨): The Press in Haerbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学出版社), 2001.
- [ 79 ] Anpo M, Takeuchi M, Ikeue K, Dohshi S. *Current Opinion in Solid State and Material Science*, 2002, **6**: 381
- [ 80 ] Zhou Xinfu (周幸福), Han Aijie (韩爱杰). *Acta Physico-Chimica Sinica.* (物理化学学报), 2001, **17**: 367.
- [ 81 ] Byun D, Jin Y, Kim B, Lee J K, Park D. *J. Hazardous Mater. B*, 2000, **73**: 199
- [ 82 ] Hager S, Bauer R, Udilka G K. *Chemosphere.*, 2000, **41**: 1219
- [ 83 ] Alfano O M, Bahnemann D, Cassano A E, Dillert R, Goslich R. *Catal. Today.*, 2000, **58**: 199
- [ 84 ] Akawat S, Hill Jr C G, Anderson M A. *Catal. Today*, 1999, **54**: 159
- [ 85 ] Pichat P, Disdier J, Hong-Van C, Mas D, Goutailler G, Gaysse C. *Catal. Today*, 2000, **63**: 363
- [ 86 ] Oills D F, Pelizzetti E, Serpone N. *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 1989.
- [ 87 ] Chen F, Xie Y, Zhao J, Lu G. *Chemosphere.*, 2001, **44**: 1159
- [ 88 ] Wang Y. *Wat. Rev.*, 2000, **34**: 990
- [ 89 ] Herrera A F, Lopez A, Kiwi J, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2000, **135**: 45
- [ 90 ] Li J, Cheng C, Zhao J, Zhu H, Orthman J. *Appl. Catal. B: Environmental.*, 2002, **37**: 331
- [ 91 ] Herrmann J M, Guillard C. *CA. Acad. Sci. Paris, Serie IIc, Chimie/Chemistry.*, 2000, **3**: 417
- [ 92 ] Malato S, Blanco J, Maldonado M I, Fernandez-Ibez P, Campos A. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2000, **28**: 163
- [ 93 ] Burrow H D, Canle L M, Santaballa J A, Steenken S. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, 2002, **67**: 71
- [ 94 ] Chiron S, Fernandez-Alba A, Rodriguez A, Garcia-Calvo E, *Wat. Rev.*, 2000, **34**: 366
- [ 95 ] Zheng Wei (郑巍), Liu Weiping (刘维屏), Xuan Richeng (宣日成), Lu Jianghang (卢建杭). *Environ Sci.* (环境科学), 1999, **20**: 73
- [ 96 ] Fu Hongxiang (付宏祥), Lu Gongxuan (吕功煊), Li Shuben (李树本). *Photographic Science and Photochemistry.* (感光科学与光化学), 1997, **15**: 39
- [ 97 ] Fu Hongxiang (付宏祥), Lu Gongxuan (吕功煊), Li Shuben (李树本). *Acta Physico-Chimica Sinica.* (物理化学学报), 1997, **13**: 321
- [ 98 ] Calza P, Minero C, Hiskia A, Papaconstantinou E, Pelizzetti E. *Appl. Catal. B: Environmental.*, 2001, **29**: 23
- [ 99 ] Hu Jiangjun (胡将军), Zhou Rongqian (周荣迁), Liu Huilon (刘慧龙), Zheng Deming (邓德明). *Environmental Pollution and Control.* (环境污染与防治), 2000, **22**: 31
- [ 100 ] Parra S, Malato S, Pulgarin C. *Appl. Catal. B: Environmental.*, 2002, **36**: 131
- [ 101 ] Wang Yizhong (王怡中), Chen Meixue (陈梅雪), Hu Chun (胡春), Wang Jusi (王菊思). *Acta scientiae circumstantiae.* (环境科学学报), 2000, **20**: 772
- [ 102 ] Ding Yanwei (丁延伟), Wu Ying (吴纓), Fan Chongzheng (范崇政). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 465
- [ 103 ] Wu Ming (吴鸣), Li Wenzhao (李文钊), Wang Fudong (王复东), Li Xingyong (李新勇), Sun Fuxia (孙福侠), Gu Wanzheng (顾婉贞). *Chin. J. Catal.* (催化学报), 1998, **19**: 601
- [ 104 ] Matsuoka M, Anpo M. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2003, **3**: 225
- [ 105 ] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. *Science.*, 2001, **293**: 269
- [ 106 ] Kahn S U M, Al-Shahry M, Ingler Jr W B. *Science.*, 2002, **297**: 2243