

RE/TiO₂ 光催化剂的谱学特性与气相光催化性能的研究

黄雅丽^{*,1} 李旦振² 付贤智² 王绪绪²

(¹ 闽江学院化学与化学工程系, 福州 350108)

(² 福州大学光催化研究所, 福州 350002)

摘要: 采用改进的 sol-gel 法和浸渍法制备了 TiO₂ 掺杂稀土离子 La³⁺、Y³⁺、Gd³⁺、Er³⁺、Nd³⁺、Pr³⁺ 的 RE/TiO₂ 光催化剂, 运用 FTIR、XRD、TEM、低温氮吸附/脱附、TG/DTA、UV-Vis DRS、表面光电电压谱 (SPS) 等进行表征, 以气相光催化降解乙烯、溴代甲烷作为探针反应, 阐明了 RE/TiO₂ 光催化剂的谱学特性与气相光催化性能的关系。结果显示, 稀土离子掺杂后, TiO₂ 的锐钛矿含量增加, 比表面积增大, 粒径变小, 吸收边发生蓝移, 表面光电电压的响应阈值增大, 此外, Pr³⁺ 除外的其它稀土离子掺杂的 TiO₂ 的表面光电电压信号增强; 光催化降解实验表明, 与纯 TiO₂ 相比, La³⁺、Y³⁺、Gd³⁺、Er³⁺、Nd³⁺ 掺杂 TiO₂ 样品上乙烯、溴代甲烷的光催化活性均有不同程度的增强, 而且表现出较强的矿化能力。但是, 掺杂 Pr³⁺ 的 TiO₂ 的光催化性能降低恰好对应较弱的表面光电电压信号。所以, 本文认为提高光生电子-空穴对的分离效率是改善光催化性能的关键因素。

关键词: TiO₂; 稀土掺杂; 谱学特性; 气相光催化性能; 乙烯; 溴代甲烷

分类号: O613.72; O614.41+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2008)01-0061-06

Spectroscopic Properties and Gas-phase Photocatalytic Performance of Lanthanide Doped Titanium Dioxide

HUANG Ya-Li^{*,1} LI Dan-Zhen² FU Xian-Zhi² WANG Xu-Xu²

(¹ Chemistry and Chemical Engineering Department of Minjiang University, Fuzhou 350108)

(² Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract: The Lanthanide doped TiO₂ photocatalysts were prepared by the sol-gel and impregnation method, denoted as RE/TiO₂ (RE=La, Y, Gd, Er, Nd, Pr). FTIR, XRD, TEM, Low temperature adsorption/desorption, TG/DTA, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and surface photovoltage spectroscopy (SPS) were used to characterize TiO₂ and RE/TiO₂. The photocatalytic degradation of C₂H₄ and CH₃Br was used as a probe reaction to evaluate their photocatalytic activities. The relationship of spectroscopic properties and gas-phase photocatalytic performance of TiO₂ and RE/TiO₂ was discussed. The results indicated that RE/TiO₂ catalysts had higher content of anatase, smaller particle sizes, higher specific surface area and larger band gap than those of pure TiO₂. In addition, La³⁺, Y³⁺, Gd³⁺, Er³⁺, Nd³⁺ doped TiO₂ had stronger photovoltage signals and higher photocatalytic activities as compared with pure TiO₂. However Pr³⁺ doped TiO₂ had lower photocatalytic activity responding to the lower photovoltage signal. The higher photocatalytic activities may be mostly attributed to the effective separation of photo-generated electron-hole pairs.

Key words: TiO₂; rare earth doping; spectroscopic properties; gas-phase photocatalytic performance; C₂H₄; CH₃Br

收稿日期: 2007-07-08。收修改稿日期: 2007-11-03。

闽江学院科研育苗项目 (No. YKY06002)。

*通讯联系人。E-mail: huangyalikok@163.com; ldz@fzu.edu.cn

第一作者: 黄雅丽, 女, 28 岁, 讲师, 硕士; 研究方向: 光催化。

以 TiO_2 半导体为主的多相光催化氧化技术因与传统污染处理技术相比具有许多优点而倍受青睐。但是,目前以 TiO_2 为基础的光催化技术还存在量子效率低、太阳能利用率低等技术瓶颈^[1,2],不能满足实际应用的需求,严重阻碍了其工业化应用。因此,如何提高 TiO_2 的光催化性能已经成为世界范围的研究热点。研究表明^[3-5],金属离子掺杂是一种有效的改性手段。由于稀土元素具有丰富的能级和 4f 电子跃迁特性,易产生多电子组态,有着特殊的光学性质,其氧化物也具有晶型多、吸附选择性强、电子型导电性和热稳定性好等特点,所以稀土元素在 TiO_2 改性和构造新型光催化剂体系方面,正得到越来越高的重视^[6]。

光催化剂的各种谱学特性直接反映其表面组成、结构、电子和光学方面的信息,而这些信息又与其活性密切相关,因此开展光催化剂的谱学特性研究可以为开发研制高活性的环境净化功能光催化剂提供重要的理论与实践依据。苏文悦等^[7]采用 sol-gel 法制备了纳米 TiO_2 光催化剂,运用 FTIR、FT-Raman 和 UV-Vis DRS 等光谱手段考察了烧结温度对 TiO_2 的结构及光吸收性能的影响,并与 TiO_2 的光催化活性相关联,阐明催化剂制备条件影响光催化活性的原因。姜洪泉等^[8]利用酸催化的溶胶-凝胶法制备了纯 TiO_2 和 Gd^{3+} 掺杂的 TiO_2 纳米粉体,采用 XRD、XPS、UV-Vis DRS 和表面光电压谱(SPS)等谱学技术进行表征,探讨了 Gd^{3+} 掺杂对 TiO_2 液相光催化降解亚甲基蓝(MB)活性的影响机制。但是,目前系统研究多种稀土离子(包括单一价态和多价态)掺杂 TiO_2 的谱学特性和气相光催化性能的关联的研究还鲜见报道。

本工作制备了 TiO_2 掺杂 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 的 RE/ TiO_2 光催化剂,采用多种谱学技术进行表征,研究了纯 TiO_2 和 RE/ TiO_2 气相光催化降解乙烯和溴代甲烷的活性,并把谱学特性和气相光催化活性进行关联。结果发现,光生电子-空穴对的分离效率提高是改善 RE/ TiO_2 光催化性能的关键,而锐钛矿含量增加、比表面积增大、粒径变小、吸收边蓝移、光吸收能力增强,并不一定能提高 RE/ TiO_2 的光催化性能。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

RE/ TiO_2 光催化剂按照文献^[9]的方法制备,稀土

离子掺杂的比例均为 0.5 wt.%。经电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP)测定 La/TiO_2 、 Gd/TiO_2 、 Pr/TiO_2 样品中 La、Gd、Pr 元素的含量约为 0.51wt.%、0.53wt.%、0.51wt.%,与浸渍比例 0.5wt.%基本相符。

1.2 催化剂表征

傅立叶变换红外光谱(FTIR)在 Nicolet NEXUS 670 型红外光谱仪上测定(DTGS KBr 检测器,扫描波段为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$)。X 射线衍射谱(XRD)在 Philip XPert-MPD 型 X 射线粉末衍射仪上测定,Cu 靶 $K\alpha$ 辐射源,波长 $\lambda=0.1504\text{ nm}$,靶电压 35 kV,靶电流 15 mA,采用石墨单色器滤波,扫描速率 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,晶粒大小采用 Scherrer 公式^[10]由衍射峰的半峰宽求得。采用日本 JEM-2000EX 型透射电镜表征催化剂样品的形态和晶粒大小(160 kV,放大 100 000 倍)。催化剂的比表面积测定在 Coulter Omnisorp 100CX 型自动吸附仪上完成($300\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 3 h)。样品的热重和差热分析在美国 Perkin Elmer TGA7 型热重分析仪和 Perkin Elmer TAC 7/DX 型差热分析仪上进行,升温速率均为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)用 Varian Carry 500 型 UV-VIS-NIR 分光光谱仪测定。表面光电压谱(SPS)的测定采用英国 Edinburg 仪器公司的 FS/FL900 时间分辨荧光光谱仪的光电压谱附件,测试时光调制频率为 20 Hz。

1.3 光催化活性评价

乙烯和溴代甲烷的光催化反应在自行设计的微型常压连续反应装置上进行。反应器由一根石英玻璃管和 4 支 4 W 荧光紫外灯管(Philips,主波长为 254 nm)组成。催化剂粒径 $420\sim 595\text{ }\mu\text{m}$ (30~40 目),装填量 0.4 g,反应的气体流速 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,反应产物由在线气相色谱(HP4890, Porapak R 填充柱,进样口温度 $230\text{ }^\circ\text{C}$,FID 检测器温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$,程序升温,载气 N_2 流速为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)取样分析。采用反应达到稳态时的数据来评价催化剂的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

经 FTIR 测定发现 Gd^{3+} 掺杂 TiO_2 经焙烧后可能以氧化物的形式分散在 TiO_2 的表面^[11,12]。

2.2 XRD 和 TEM 分析

图 1 为纯 TiO_2 和 RE/ TiO_2 样品的 X 射线衍射图。从图 1 可以看出,RE/ TiO_2 样品的 XRD 衍射峰位与纯 TiO_2 的基本是一致的,只是宽化些。这说明

稀土离子只有少量进入 TiO₂ 的晶格内,其余的稀土离子掺杂 TiO₂ 经焙烧后可能以氧化物的形式分散在 TiO₂ 的表面。从图中还可以看出,RE/TiO₂ 样品中锐钛矿的特征衍射峰强度与纯 TiO₂ 的相比明显增强,而金红石的特征衍射峰强度显著变弱,说明稀土离子掺杂有利于抑制锐钛矿相向金红石相的转变。采用公式^[13]计算锐钛矿相含量及用 Scherrer 公式计算各光催化剂的晶粒大小如表 1 所示。从表 1 可以看出,稀土离子掺杂后,TiO₂ 样品的锐钛矿含量增加,粒径变小。

透射电镜是观察催化剂表面形态和颗粒大小的有效手段。由电镜图可知,纯 TiO₂ 样品的平均粒径可达到 20~30 nm 左右,而 La/TiO₂、Gd/TiO₂ 和 Pr/TiO₂ 样品的平均粒径只有 10~15 nm 左右,表明 RE/

TiO₂ 样品的粒径明显比纯 TiO₂ 样品的小得多。

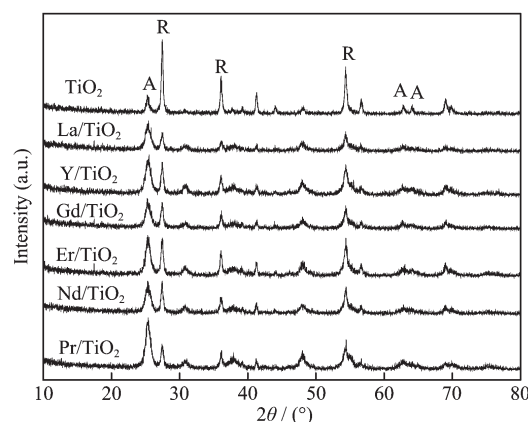


图 1 纯 TiO₂ 和 RE/TiO₂ 催化剂的 X 射线衍射图

Fig.1 Powder XRD patterns of TiO₂ and RE/TiO₂

表 1 纯 TiO₂ 和 RE/TiO₂ 样品的 XRD 和 BET 比表面积结果

Table 1 Crystal size, anatase content and BET surface area for TiO₂ and RE/TiO₂

Catalysts	TiO ₂	La/TiO ₂	Y/TiO ₂	Gd/TiO ₂	Er/TiO ₂	Nd/TiO ₂	Pr/TiO ₂
Crystal size / nm	21.0	12.2	13.0	11.2	11.8	10.9	11.8
Anatase content / %	20.5	46.06	46.32	45.09	42.83	47.92	46.37
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	30	71	79	67	62	63	61

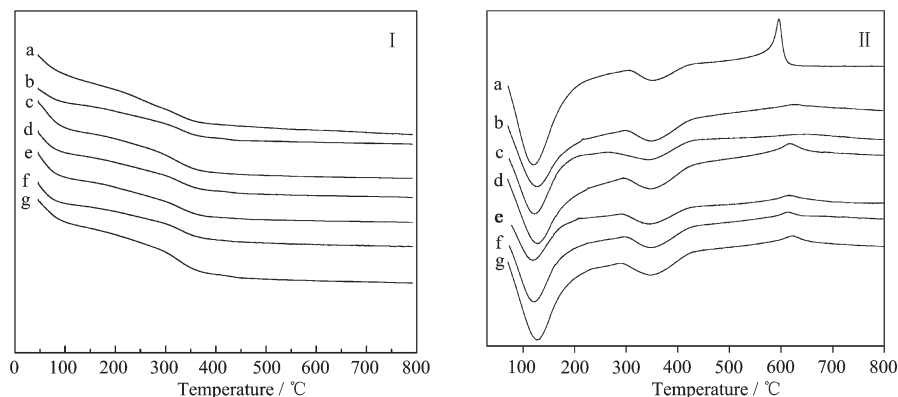
2.3 低温氮吸附/脱附实验

催化剂的比表面积也是影响光催化反应过程的重要因素,我们采用液氮吸附法测定了样品的比表面积,结果如表 1 所示。氮吸附的测试结果显示,稀土离子掺杂后,TiO₂ 样品的比表面积均增大。

2.4 TG 和 DTA 分析

图 2(I)为纯 TiO₂ 和 RE/TiO₂ 的热重分析图,图 2(II)为它们对应的差热曲线图。图 2(I)表明,纯 TiO₂ 和 RE/TiO₂ 的热重曲线均在 130 °C 附近发生第一次

失重,对应于差热曲线上的第一个强烈的吸热峰,这是样品脱去结晶水引起的^[14,15];第二次失重发生在 300~400 °C 之间,相应地在差热曲线上出现第二个吸热峰,这可能是制胶时调节 pH 值所用的 HNO₃ 分解的过程;样品在大于 400 °C 以后继续加热,热重图上已无明显的失重发生,而差热曲线图上出现第一个放热峰,由此推断该峰对应于样品的晶型转变,即从锐钛型向金红石型转变引起的。从图 2(II)还可以看出,纯 TiO₂ 从锐钛型向金红石型转变的晶型转变



(a)TiO₂, (b)La/TiO₂, (c)Y/TiO₂, (d)Gd/TiO₂, (e)Er/TiO₂, (f)Nd/TiO₂, (g)Pr/TiO₂

图 2 纯 TiO₂ 和 RE/TiO₂ 样品的(I)热重分析图(II)差热分析图

Fig.2 Thermograms of TiO₂ and RE/TiO₂

温度大约在 550~640 ℃左右,而稀土离子掺杂后,纯 TiO₂ 的晶型转变温度均提高了至少 50 ℃,由此也说明,稀土离子掺杂可以有效的抑制 TiO₂ 从锐钛型向金红石型转变。此结果与 XRD 表征得出的稀土离子掺杂可以抑制金红石相生成的结论相对应。

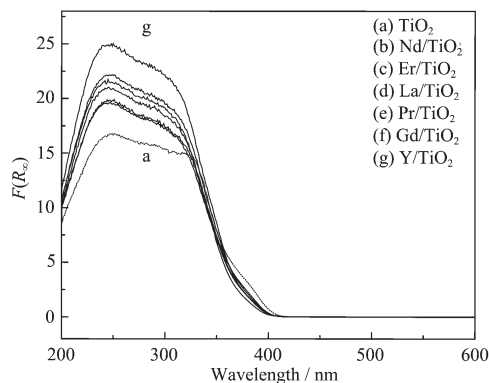


图 3 纯 TiO₂ 和 RE/TiO₂ 样品的紫外-可见漫反射光谱
Fig.3 Diffuse reflectance spectra of TiO₂ and RE/TiO₂

2.5 UV-Vis DRS 分析

纯 TiO₂ 和 RE/TiO₂ 样品的紫外-可见漫反射光谱的测定结果如图 3 所示。图 3 显示, TiO₂ 掺杂稀土离子后, 催化剂的吸收边均发生蓝移, 有效禁带宽度变宽而且其漫反射吸收系数 $F(R)$ 比纯 TiO₂ 的明显增加, 吸光性能得到显著改善。

2.6 SPS 分析

图 4 为纯 TiO₂ 和 RE/TiO₂ 样品的表面光电压谱。图 4 表明, 纯 TiO₂ 和 RE/TiO₂ 样品的光电压响应带在 300~400 nm 之间, 对应于它们的本征带-带跃迁, 即由 O²⁻ 的非键轨道向钛离子的最低空轨道的

跃迁^[16]。La³⁺、Y³⁺、Gd³⁺、Er³⁺、Nd³⁺、Pr³⁺ 掺杂后, TiO₂ 的表面光电压谱长波方向的吸收边发生蓝移, 光电压响应阈值增大, 禁带宽度变宽, 这与 DRS 测定的 RE/TiO₂ 样品禁带宽度变宽的结果相一致。从图 4 还可以看出, 与纯 TiO₂ 相比, La³⁺、Y³⁺、Gd³⁺、Er³⁺、Nd³⁺ 掺杂后 TiO₂ 催化剂的表面光电压信号增大, 而 Pr³⁺ 掺杂后 TiO₂ 催化剂的表面光电压信号减弱。

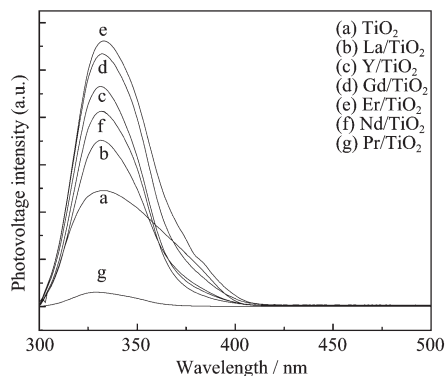


图 4 纯 TiO₂ 和 RE/TiO₂ 样品的表面光电压谱
Fig.4 Surface photovoltage spectra of TiO₂ and RE/TiO₂

2.7 光催化活性实验

选取乙烯、溴代甲烷作为目标降解物进行实验, 结果如表 2 所示。从表 2 可知, 与纯 TiO₂ 相比, La³⁺、Y³⁺、Gd³⁺、Er³⁺、Nd³⁺ 掺杂后的 TiO₂ 样品上乙烯、溴代甲烷的转化率和 CO₂ 的生成量均有不同程度的增加, 即光催化活性均有不同程度的提高, 而 Pr³⁺ 掺杂后乙烯、溴代甲烷的转化率与纯 TiO₂ 的差不多, 但其 CO₂ 的生成量均比纯 TiO₂ 样品有所降低, 即 Pr³⁺ 掺杂降低了 TiO₂ 样品的光催化活性。

表 2 纯 TiO₂ 和 RE/TiO₂ 光催化降解光催化降解乙烯、溴代甲烷的活性数据

Table 2 Photocatalytic activities of TiO₂ and RE/TiO₂ for C₂H₄ and CH₃Br

Catalyst	TiO ₂	La/TiO ₂	Y/TiO ₂	Gd/TiO ₂	Er/TiO ₂	Nd/TiO ₂	Pr/TiO ₂
Conversion of ethylene / %	5.70	16.11	15.87	15.29	12.44	10.17	5.83
Production of CO ₂ / (mg·L ⁻¹)	71.8	185.9	175.1	177.0	146.9	111.2	58.7
Conversion of CH ₃ Br / %	2.07	15.6	14.0	13.8	10.3	10.2	2.1
Production of CO ₂ / (mg·L ⁻¹)	41.8	77.9	76.2	66.5	62.2	57.1	40.0

2.8 光催化剂的谱学特性与气相光催化性能的关联

FTIR 和 XRD 的测定结果表明稀土离子掺杂 TiO₂ 经焙烧后可能以氧化物的形式分散在 TiO₂ 的表面。有研究报道在催化剂中加入稀土氧化物具有: 稳定原子氧化价; 增加催化剂的贮氧能力; 增加催化剂的热稳定性(包括抑制催化剂与载体的化学反应, 抑制载体发生相变, 抑制活性组分的烧结, 有利于催化剂的分散)等作用^[17]。另外, Mackenzie 和 Melling

等^[18]也认为掺杂离子形成的氧化物堆积在 TiO₂ 晶粒的表面, 能够阻止金红石相的晶粒生长, 从而对 TiO₂ 的相变起到一定的抑制作用。所以, 稀土离子掺杂后以氧化物的形式分散在 TiO₂ 表面有利于提高光催化活性。

XRD 和 TEM 测试结果显示, 稀土离子掺杂后, TiO₂ 样品的粒径变小。晶粒尺寸减小可能导致 TiO₂ 晶格内产生较大的晶格畸变, 这种畸变所形成的应

力场会强烈地阻碍晶界的移动,使得晶体具有不规整性,这种不规整性对金属表面的化学吸附、催化活性、电导作用和传递过程起着极为重要的作用,晶格的不规整性与催化活性中心密切相关^[19]。另外,XRD和TG/DTA分析结果也表明,稀土离子掺杂有利于抑制锐钛矿相向金红石相的转变。因此,稀土离子掺杂后TiO₂中具有更高光催化本征活性的锐钛矿含量增加,晶粒尺寸变小,这些变化都有利于提高光催化活性。

低温氮吸附/脱附测定结果表明,RE/TiO₂样品的比表面积均比纯TiO₂的大。由于光催化反应是由光致电子和空穴引起的氧化还原反应,在催化剂表面不存在固定的活性中心,所以表面积是决定反应基质吸附量的重要因素;在晶格缺陷等其他因素相同的条件下,表面积越大则吸附量越大,光催化活性也会越高^[20]。因此,TiO₂掺杂稀土离子后,比表面积增大,有利于增强光催化活性。

从UV-Vis DRS和SPS光谱可以看出,TiO₂掺杂稀土离子后,催化剂的吸收边均发生蓝移,有效禁带宽度变宽,这主要可能是由TiO₂的晶型引起的。通常情况下锐钛矿型TiO₂的阈值大于金红石型TiO₂的阈值^[21],稀土离子掺杂后TiO₂中锐钛矿晶型的含量显著增加,相应地其阈值也增加。RE/TiO₂的吸收边发生蓝移,光电压响应阈值增大,都使得禁带宽度拓宽,价带相对位置降低,价带电位变得更正,空穴的氧化能力增强^[22]。对于光催化降解有机物的反应,主要表现为光氧化过程,即价带中的具有强氧化能力的光生空穴起着非常主要的作用。所以,这些光谱特征的变化有利于提高RE/TiO₂的光催化效率。此外,从UV-Vis DRS分析还可以看出RE/TiO₂样品的漫反射吸收系数F(R)比纯TiO₂的明显增加,其吸光性能显著改善。一般认为,光催化活性是由催化剂的吸收光能力、电荷分离和向底物转移的效率决定的。所以,TiO₂掺杂稀土离子后,催化剂的吸收光能力增强,光照产生的电子-空穴对增多,当被分离的电子和空穴被底物捕获时,引起氧化还原反应的几率增大,光催化反应的活性也就可能提高^[23]。

从SPS分析中我们还发现,与纯TiO₂相比,La³⁺、Y³⁺、Gd³⁺、Er³⁺、Nd³⁺掺杂后TiO₂催化剂的表面光电压信号增大,而Pr³⁺掺杂后TiO₂催化剂的表面光电压信号减弱。对于普通多晶粉末的研究发现^[24],表面光电压信号是光催化剂具有活性的必要条件,表面光电压信号越强,光生电子-空穴对的分离效率就

越高,光催化活性就越强。由此可以推断,La³⁺、Y³⁺、Gd³⁺、Er³⁺、Nd³⁺掺杂后TiO₂催化剂的活性应该增强,而Pr³⁺掺杂后TiO₂催化剂的表面光电压信号减弱,活性应该降低。

综合以上的分析可知,稀土离子掺杂后,TiO₂样品中具有更高光催化本征活性的锐钛矿的含量增加,比表面积增大,粒径变小,吸收边发生蓝移,光致电子-空穴对的氧化还原能力增强,表面光电压信号增大,光生电子-空穴对的分离效率提高,这些变化应该都有利于改善光催化性能。但是光催化降解乙烯、溴代甲烷的实验结果表明,虽然掺杂Pr³⁺的TiO₂催化剂锐钛矿相含量增加、比表面积增大、粒径变小、吸收边发生蓝移,但仍表现出较差的光催化性能,其表面光电压信号也较弱。因此,本文认为,锐钛矿含量增加,比表面积增大,粒径变小,吸收边蓝移是提高光催化活性的重要因素,但是关键因素应该是光生电子-空穴对的分离效率提高,即显示出较强的表面光电压信号。

La³⁺、Y³⁺、Gd³⁺、Er³⁺、Nd³⁺掺杂后TiO₂样品的光催化活性提高,而Pr³⁺掺杂后TiO₂的活性降低,岳林海等^[25]研究认为这可能与稀土离子的电子结构有关,La³⁺、Y³⁺、Gd³⁺、Er³⁺、Nd³⁺都是以+3价为主的单一价态的稀土离子,而Pr³⁺却具有+3和+4两种可变价态。稀土元素的4f轨道处于全空、半充满或全充满时最为稳定,由于Pr³⁺具有+3、+4两种可变价态,所以Pr³⁺易失去一个电子而成为Pr⁴⁺。TiO₂掺杂Pr³⁺后,在其晶格表面有可能发生如下氧化还原反应:Pr³⁺ + Ti⁴⁺ → Ti³⁺ + Pr⁴⁺;此外,掺杂的Pr³⁺离子也有可能成为空穴捕获的不可逆陷阱。这些都有可能导致光催化活性降低。但是本文的研究发现,如果Pr³⁺离子成为空穴捕获的不可逆陷阱,则会导致光生电子-空穴对的有效分离即光催化性能增强,而Pr/TiO₂光催化降解乙烯和溴代甲烷的性能降低。因此,Pr/TiO₂样品的光催化性能降低的原因有待进一步研究。

3 结 论

(1) 稀土离子掺杂后,TiO₂样品的锐钛矿含量增加,比表面积增大,粒径变小,吸收边发生蓝移,光致电子-空穴对的氧化还原能力增强,除Pr³⁺掺杂外的样品表面光电压信号均增大,光生电子-空穴对的分离效率提高,La³⁺、Y³⁺、Gd³⁺、Er³⁺、Nd³⁺掺杂TiO₂样品光催化降解乙烯和溴代甲烷的活性比纯TiO₂均有不同程度的提高。

(2) 锐钛矿含量增加,比表面积增大,粒径变小,吸收边蓝移是提高光催化活性的重要因素,但是关键因素应该是光生电子-空穴对的分离效率提高,即显示出较强的表面光电压信号。

(3) 掺杂 Pr^{3+} 的 TiO_2 催化剂锐钛矿相含量增加、比表面积增大、粒径变小、吸收边发生蓝移、SPS 的响应阈值增大,表面光电压信号减弱,光催化降解乙烯和溴代甲烷的活性降低,其活性降低的原因有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Fox M A, Dulay M T. *Chem. Rev.*, **1993**,**93**:341~357
- [2] Renner R. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**,**30**:284~287
- [3] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, **1990**,**98**:13669~13679
- [4] ZHANG Feng(张峰), LI Qing-Lin(李庆霖), YANG Jian-Jun(杨建军), et al. *Chin. J. Catal.*(*Cuihua Xuebao*), **1999**,**20**(3):329~332
- [5] Wang Y Q, Hao Y Z, Cheng H M. et al. *J. Mater. Sci.*, **1999**,**34**(2):1~7
- [6] CHEN Song-Zhe(陈崧哲), XU Sheng-Ming(徐盛明), XU Gang(徐刚), et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (*Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng*), **2006**,**35**(4):505~509
- [7] SU Wen-Yue(苏文悦), FU Xian-Zhi(付贤智), WEI Ke-Mei(魏可镁), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (*Guangpu Xue Yu Guangpu Fenxi*), **2001**,**21**(1):32~34
- [8] JIANG Hong-Quan(姜洪泉), WANG Peng(王鹏), LU Dan-Dan(卢丹丹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2006**,**22**(1):73~78
- [9] HUANG Ya-Li(黄雅丽), LI Dan-Zhen(李旦振), FU Xian-Zhi(付贤智), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2006**,**22**(7):1275~1281
- [10] JIN Hua-Feng(金华峰), LI Wen-Ge(李文戈). *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2002**(3):265~268
- [11] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. *J. Catal.*, **2002**,**207**:151~157
- [12] HUANG Ya-Li(黄雅丽), LI Dan-Zhen(李旦振), FU Xian-Zhi(付贤智), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2004**,**20**(7):868~872
- [13] Fu X, Clark L A, Yang Q. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**,**30**:647~653
- [14] WENG Zhi-Wang(翁之望), GUO Fan(郭范), MA Jian-Hua(马剑华), et al. *Journal of the Chinese Rare Earth Society* (*Zhongguo Xitu Xuebao*), **2002**,**20**(6):590~592
- [15] SHI Li-Yi(施利毅), LI Chun-Zhong(李春忠), FANG Ding-Ye(房鼎业), et al. *Journal of East China University of Science and Technology*(*Natural Science Edition*)(*Huadong Ligong Daxue Xuebao:Ziran Kexue*), **1998**,**24**(3):291~297
- [16] SHANG Jing(尚静), XU Zi-Li(徐自力), DU Yao-Guo(杜尧国), et al. *Journal of Inorganic Materials*(*Wuji Cailiao Xuebao*), **2001**,**16**(6):1211~1216
- [17] ZOU Xing(邹兴), LU Hui-Min(卢惠民), FANG Ke-Ming(方克明). *Rare Earth*(*Xitu*), **2000**,**2**:16~18
- [18] Edelson L H, Glaeser A M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1988**,**71**:225~235
- [19] REN Min(任民), ZHANG Yu-Jun(张玉军), LIU Su-Wen(刘素文), et al. *Ceramic*(*Taoci*), **2006**(7):26~28,33
- [20] SHEN Wei-Ren(沈伟韧), ZHAO Wen-Kuan(赵文宽), HE Fei(贺飞), et al. *Progress in Chemistry*(*Huaxue Jinzhan*), **1998**,**10**(4):349~361
- [21] ZHU Lian-Jie(朱连杰), WANG De-Jun(王德军), XIE Teng-Feng(谢腾峰), et al. *Chemical Research in Chinese Universities*(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2001**,**22**(5):827~829
- [22] Michael G, Russell F H. *J. Phys. Chem.*, **1990**,**94**:2566~2572
- [23] SUN Feng-Yu(孙奉玉), WU Ming(吴鸣). *Chinese J. Catal.* (*Cuihua Xuebao*), **1998**,**19**(2):121~124
- [24] ZHANG Chi-Ming(张池明), LIU Wang(刘旺), HAN Ming-Yong(韩明勇), et al. *Photographic Science and Photochemistry*(*Gaiguang Kexue Yu Guanghuaxue*), **1991**,**9**(3):225~228
- [25] YUE Lin-Hai(岳林海), SHUI Miao(水淼), XU Zhu-De(徐铸德), et al. *Journal of Zhejiang University*(*Sciences Edition*)(*Zhejiang Daxue Xuebao(Lixue)*), **2000**,**27**(1):69~74