

TiO₂ 光催化失活复活特性与表面 NO₃⁻浓度的关系

周忠华^{*,1} 黄 悦² 孟彦超¹ 吴玉萍¹

(¹ 厦门大学材料学院, 厦门 361005)

(² 日本科发伦材料株式会社, 东京 141-0032, 日本)

摘要: 以乙醛作为活性标的, 通过人为控制表面附着 NO₃⁻浓度, 检测 TiO₂ 对乙醛的吸附能力和光催化降解能力, 得出了 TiO₂ 光催化失活复活特性和表面附着 NO₃⁻浓度的定量关系。结果表明, 表面附着 NO₃⁻浓度达到 4.24wt% 时, 光催化降解能力降低 50%; 表面附着 NO₃⁻浓度达到 10.50wt% 时, TiO₂ 的吸附能力降低 50%; 通过溢流状态下水洗 2 h, 可除去 98% 的表面附着 NO₃⁻, 使 TiO₂ 光催化活性复活。

关键词: TiO₂; 光催化; NO₃⁻; 失活; 复活

中图分类号: O614.41*1; X783

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)02-0211-06

TiO₂ Photocatalytic Deactivation and Regeneration vs Adsorbed NO₃⁻ Concentration

ZHOU Zhong-Hua^{*,1} HUANG Yue² MENG Yan-Chao¹ WU Yu-Ping¹

(¹ College of Materials, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

(² Covalent Materials Corporation, Tokyo 141-0032, Japan)

Abstract: The quantitative relation between deactivation and the adsorbed NO₃⁻ concentration was studied by intentionally controlling the adsorbed NO₃⁻ concentration. The photolysis ability and adsorption ability of TiO₂ was detected against acetaldehyde as a probe. The results show that when the adsorbed NO₃⁻ concentration reaches 4.24wt%, photolysis ability decreases 50%; when the adsorbed NO₃⁻ concentration is 10.50wt%, the TiO₂ adsorption ability decreases 50%; after water overflow-cleaning 2 h, the NO₃⁻ is removed by 98% and the photocatalytic activity is regenerated.

Key words: TiO₂; photocatalyst; NO₃⁻; deactivation; regeneration

TiO₂ 光催化材料, 由于价廉、性能高以及具备长期社会实践验证的安全性, 在大气/水污染净化治理等环保领域的应用越来越广, 愈发受到重视^[1-5]。由于在应用过程中, 随着氧化产物在催化剂表面的积累, 最终将导致光催化活性失活^[6], 因此, 预测 TiO₂ 光催化材料的寿命就成了实际应用中必然需要解决的问题, 研究 TiO₂ 光催化失活复活特性与表面附着基团浓度之间的关系有实际意义。

室内空气污染主要由甲醛、乙醛、氨、苯等的混

合有害气体构成。在 TiO₂ 的光生电子空穴的氧化作用下, 甲醛、乙醛、苯的最终氧化产物是二氧化碳和水; 而氨的最终氧化产物是 NO₃⁻, 它附着在 TiO₂ 表面, 阻碍光生电子空穴与有害气体的接触, 使光催化活性整体失活, 不仅导致 TiO₂ 降解氨的能力降低, 也导致 TiO₂ 降解甲醛、乙醛的能力降低。甲醛、乙醛是室内空气重要的指标, 同时, 相对于甲醛, 乙醛在实验室内更便于操作, 因此, 本研究使用乙醛作为 TiO₂ 的光催化活性标的。

收稿日期: 2009-09-14。收修改稿日期: 2009-11-23。

厦门大学人才引进项目(N0.0044-X12101)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zzh@xmu.edu.cn; 会员登记号: E494156461S。

第一作者: 周忠华, 男, 44 岁, 教授; 研究方向: 环境材料及其应用。

Peral 和 Ollis 等^[7]研究了 TiO_2 光催化气相降解含 Si、N 和 S 有机化合物过程中的失活;光催化氧化含 N 的吡咯、吡啶,最终导致 TiO_2 不可逆的光催化活性完全失活,通过俄歇电子能谱检测,证实 TiO_2 粉体表面附着物中含有 N 原子。Alberici 等^[8]研究了 TiO_2 光催化气相降解吡啶、丙胺、二乙胺 3 种含 N 有机物;含 N 有机物在 TiO_2 光催化氧化作用下,形成铵自由基阳离子($\text{RCH}=\text{NH}_2^+$),其进一步水解产生 NH_4^+ ,最终氧化产生 NO_3^- ; TiO_2 表面附着的 NH_4^+ 和 NO_3^- 是其活性失活的主要原因。Chang 等^[9]研究了 TiO_2 光催化气相降解二甲基酰胺,考察光催化失活规律,用 FTIR 检测 TiO_2 表面附着物来推断光催化失活原因; NH_4^+ 和 NO_3^- 从 TiO_2 表面被检测出,导致 TiO_2 光催化活性失活; NH_4^+ 是光催化氧化过程的中间产物,进一步被氧化,生成亚硝酸根离子,最终生成 NO_3^- ;而且,Chang 等^[9]在研究中,人为地往 TiO_2 表面分别喷洒氯化铵、硝酸钠以及硝酸铵溶液,研究表面附着基团对 TiO_2 光催化失活的影响,发现失活影响的顺序是:硝酸铵>氯化铵>硝酸钠。

虽然 NO_3^- 在 TiO_2 表面的附着对 TiO_2 光催化降解有害气体的活性有重要影响(例如文献^[6,9]),并且,也有通过人为地对 TiO_2 表面进行附着 NO_3^- ,来研究对 TiO_2 光催化活性影响的报道(例如文献^[9]),但是,由于相关报道还较少, TiO_2 光催化失活复活特性与表面附着 NO_3^- 的定量关系还没有明确。

另一方面, TiO_2 的吸附能力对其总体的光催化性能有重要作用,光催化活性包括表面吸附和光催化分解,是两者的综合。在 TiO_2 光催化活性的评价研究中,作者曾报道过异丙醇的光氧化反应,用反应物异丙醇及其中间产物丙酮的浓度变化来评价 TiO_2 的光催化活性^[10-11]。由于丙酮能够被继续氧化,不是最终产物,因此该方法有局限性。

本工作通过人为控制 TiO_2 表面附着 NO_3^- 浓度,探讨 TiO_2 光催化失活复活特性与表面附着 NO_3^- 的定量关系。同时,以乙醛氧化反应为基础,探讨了能够分析 TiO_2 吸附能力以及光催化分解能力的实验方法。

1 实验部分

TiO_2 光催化粉体,采用锐钛矿型商品粉体为原料(粒径 6 nm,比表面积 $304 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,Tayca Co.),在大气气氛下经 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、3 h 加热处理。得到的粉体,晶型为锐钛矿、粒径约 10 nm,比表面积 $186 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。加热处理目的是除去表面可能存在的不明附着物质,

减少不确定性因素可能带来的实验误差。

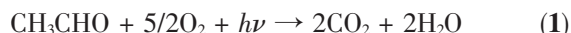
1.1 各种表面附着 NO_3^- 浓度的 TiO_2 样品制备

配制 0.01、0.1、1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 3 种浓度的硝酸溶液,将 TiO_2 粉体,分别浸渍 1 h,然后 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1 h 烘干,从而得到 3 种人为控制表面附着 NO_3^- 浓度 TiO_2 样品,分别称为 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 浸泡样品、0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 浸泡样品、1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 浸泡样品。

鉴于样品制备过程中,没有高温加热过程,表面附着 NO_3^- 基团是物理吸附,可以采用纯水萃取法,萃取 TiO_2 粉体表面吸附的 NO_3^- 。0.2 g 粉体样品浸渍 20 h 于 1 L 纯水中,每隔 1 h 取样,测定 NO_3^- 的萃取率。结果,浸渍 12 h 后,萃取率趋于饱和。超声强化萃取方法和上述结果一致。因此,样品中的 NO_3^- 浓度测定,采用萃取时间为 16 h,萃取的 NO_3^- 通过离子色谱仪(DIONEX. DX-120)检测,仪器检测精度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2 吸附能力以及光催化分解能力的检测

设计采用乙醛作为反应物的系统,检测样品的吸附能力以及光催化分解能力。乙醛在 TiO_2 表面光生电子空穴产生的 $\cdot\text{OH}$ 氧化作用下,最终生成 CO_2 和 H_2O 。其光分解反应如反应式(1)所示^[12]。



使用 UVA 紫外光高透过率的容积为 3 L 的四角型测试袋,封入粉体 0.3 g、摊开面积为 $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$,然后导入并充满乙醛和空气的混合气体(CH_3CHO 300~500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),暗室中静置 30 min;然后用 UVA 紫光灯(TOSHIBA BL20W)照射 30 min。样品表面的 UVA 强度调至 $1.0 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (中心波长 365 nm)。整个过程的 CH_3CHO 、 CO_2 和 H_2O 浓度用红外光声谱气体测试仪(Photoacoustic Multigas Monitor, INNOVA 1314)检测,每分钟测一组数据,检测精度 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。测试仪气体的入口、出口和封有样品的测试袋构成循环系统,检测过程中保持测试袋中的气体体积一定。实验过程中,样品温度变化控制在 $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 之内。

1.3 光催化失活特性与表面附着 NO_3^- 浓度的定量实验

1.1 制备的 4 种不同表面附着 NO_3^- 浓度的 TiO_2 样品,通过 1.2 的实验步骤,测定它们各自的乙醛吸附以及光催化分解能力。

1.4 光催化复活特性与表面附着 NO_3^- 浓度的定量实验

取 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 浸泡样品用于光催化复活实

验。复活实验如下:在流量 2 L·min⁻¹ 下用纯水冲洗 3 g 样品,测定样品中 NO₃⁻浓度,求取冲洗时间与 NO₃⁻去除率的相关关系。

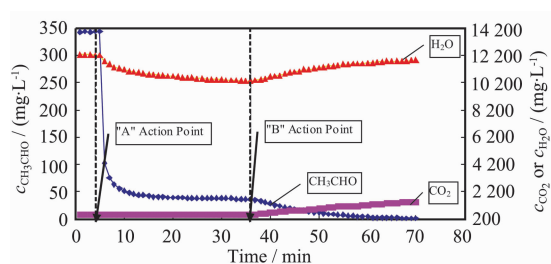
2 结果与讨论

2.1 吸附能力以及光催化分解能力

图 1 表示了以乙醛作为活性标的、TiO₂ 样品的吸附能力以及光催化分解能力评价实验的典型原始数据。可以看到,“A”动作点(往测试袋中注入乙醛)后,气体中的乙醛被样品吸附,浓度降低;气体中的水也被样品吸附,浓度降低;气体中的 CO₂ 浓度没有变化,说明 CO₂ 不被样品吸附。暗室中静置 30 min 过程中,乙醛以及水的浓度变化逐渐变小,30 min 后可以认为吸附与解吸达到平衡。样品的吸附能力 η_{Adsorb} 通过公式(2)计算:

$$\eta_{\text{Adsorb}} = (C_{\text{Before}} - C_{\text{After}}) / C_{\text{Before}} \times 100\% \quad (2)$$

C_{Before} 取“A”动作前的乙醛浓度; C_{After} 取“A”动作后 30 min 的乙醛浓度。



1 “A” action point: CH₃CHO gas injected into the testing-bag; 2 “B” action point: switching UVA lamp on; 3 Time period between “A” and “B”: Stand still in dark room; 4 Time beyond “B”: UVA radiation

图 1 TiO₂ 的乙醛吸附能力以及光催化分解能力实验的典型原始数据。

Fig.1 Typical experimental data of CH₃CHO adsorption and photolysis by TiO₂

关于 TiO₂ 样品的光催化分解能力,可以从图 1 看出,“B”动作(打开 UVA 紫光灯)后,各成分的浓度变化如下:乙醛随 UVA 照射时间增加而降低;CO₂ 以及水随 UVA 照射时间增加而增加。这个变化符合从反应式(1)的推理,即随紫外光的照射,乙醛通过光催化被分解,其生成最终产物为 CO₂ 和水。图 1 数据表明,光催化分解能力应该采用 CO₂ 浓度变化来计算,而不应该采用乙醛或者水的浓度变化数据,因为(1)乙醛和水容易受样品吸附与解吸,而 CO₂ 受样品吸附与解吸影响小;(2)在 30 min 的照射时间内,尽管乙醛降到 0,CO₂ 还继续生成,表明测试袋

气体中虽然不含乙醛,但是,TiO₂ 表面仍吸附有乙醛或者其中间产物,继续被氧化生成 CO₂。

长时间照射下,CO₂ 最终趋于饱和(数据省略)。实验数据表明,紫外光照射后 15 min 内,CO₂ 浓度的增加量与照射时间呈现良好的直线关系,因此,光催化分解能力 $\eta_{\text{Photolysis}}$ 通过用“B”动作后 15 min 内的 CO₂ 生成量的平均值来表示,其意义是乙醛光催化分解生成 CO₂ 的速率,其单位为 CO₂ mg·L⁻¹·min⁻¹。

2.2 表面附着 NO₃⁻浓度

通过 1.1 的纯水萃取法,检测出原料 TiO₂ 粉体中含有 50~200 mg·L⁻¹ 不同程度的 NO₃⁻浓度。经过加热处理得到的粉体,NO₃⁻浓度没有检测到,表明:(1)原料粉体中的 NO₃⁻,经 400 ℃、3 h 加热处理,可以认为被完全去除,其 NO₃⁻浓度可以用 0.00wt% 表示;(2)用于测定粉体 NO₃⁻浓度的 1.1 的纯水萃取法,是合理的、可靠的。

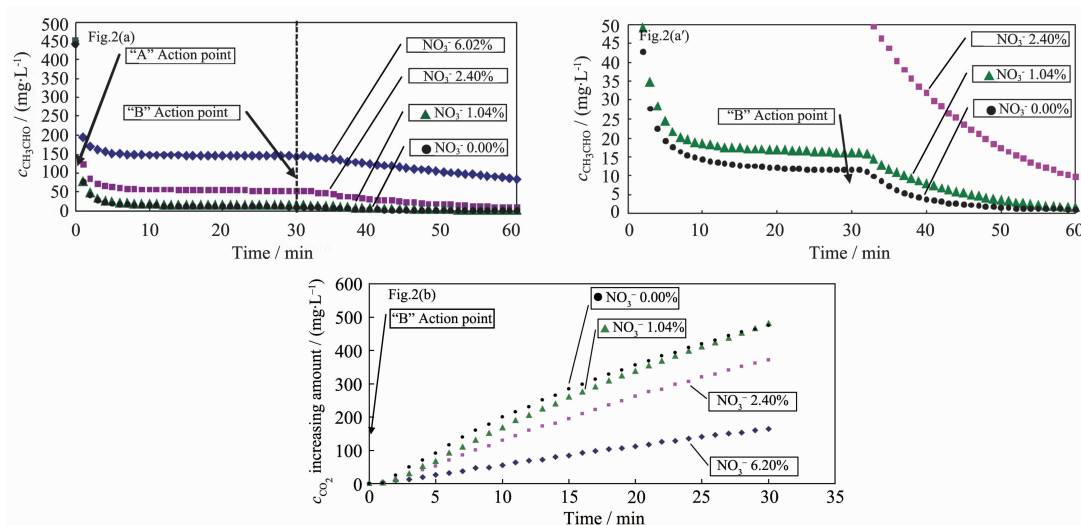
3 种人为控制表面附着 NO₃⁻的 TiO₂ 样品,0.01 mol·L⁻¹ HNO₃ 浸泡样品、0.1 mol·L⁻¹ HNO₃ 浸泡样品和 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 浸泡样品,它们的 NO₃⁻浓度检测结果分别为 1.04wt%、2.40wt% 和 6.20wt%。另外,通过性能检测,表面附着 NO₃⁻的 TiO₂ 样品制备过程中的 120 ℃、1 h 烘干处理,对样品的吸附能力以及光催化分解能力不产生影响。

2.3 失活特性与表面附着 NO₃⁻浓度

TiO₂ 光催化失活特性与表面附着 NO₃⁻浓度的实验结果见图 2。乙醛浓度变化以及 UVA 照射后 CO₂ 生成量分别示于图 2(a)、图 2(b)中。

图 2(a)中“A”与“B”之间时间段的乙醛数据表明:NO₃⁻ 0.00wt% 和 1.04wt% 的 TiO₂ 样品具有同等的对乙醛的吸附能力;随着表面附着 NO₃⁻浓度的继续增大,样品对乙醛的吸附能力降低;从图 2(a)及其放大图 2(a')中也可以看出,UVA 照射后,对 NO₃⁻浓度为 0.00wt%、1.04wt% 的样品,乙醛浓度明显降低,最后趋于 0,而对 NO₃⁻浓度为 2.40wt%、6.20wt% 的样品,乙醛浓度的降低在照射初期虽然比较明显,但是,照射后期降低缓慢,30 min 照射不能完全降解乙醛,表明该 2 个样品光催化失活。图 2(b)的光催化分解产生的 CO₂ 生成量数据表明:(1)光照射生成 CO₂ 的量的大小顺序是:NO₃⁻ 0.00wt% 的样品 ≈ 1.04wt% > 2.40wt% > 6.20wt%;(2)NO₃⁻ 6.20wt% 的样品,其光照射生成 CO₂ 的量还不到 0.00wt% 样品的一半,表明该样品失活加剧。

上述实验反复进行了 2 次,相对误差约为



1 "A" action point : CH₃CHO gas injected into the testing-bag; 2 "B" action point: switching UVA lamp on; 3 Time period between "A" and "B": Stand still in dark room; 4 Time beyond "B": UVA radiation

Fig.2(a) is the change of CH₃CHO, Fig.2(b) is the increasing amount of CO₂, Fig.2(a') is the enlargement of Fig 2(a)

图 2 不同表面附着 NO₃⁻浓度 TiO₂ 样品的光催化活性实验数据

Fig.2 Photocatalytic activity testing data of TiO₂ samples containing different adsorbed NO₃⁻ concentration

10%。

样品的吸附能力 η_{Adsorb} 、光催化分解能力 $\eta_{\text{Photolysis}}$ ，从图 2 数据及 2.1 的方法算出。图 3 是它们对表面附着 NO₃⁻浓度作图。可以看出，随表面附着 NO₃⁻浓度从 0.00wt% 增至 1.04wt%， η_{Adsorb} 变化不大，但是 $\eta_{\text{Photolysis}}$ 明显降低；继续增大 NO₃⁻浓度， η_{Adsorb} 、 $\eta_{\text{Photolysis}}$ 呈直线关系下降。

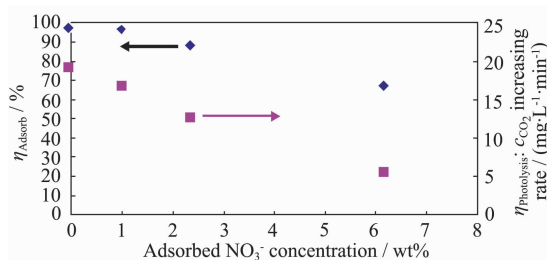
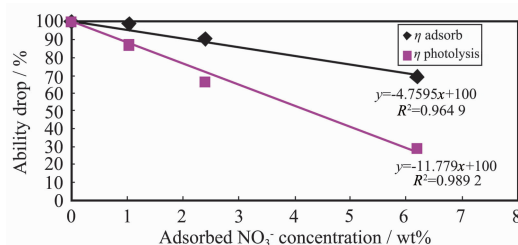


图 3 TiO₂ 样品的吸附能力、光催化分解能力对表面附着 NO₃⁻浓度作图。

Fig.3 Plot of adsorption ability, photolysis ability vs adsorbed NO₃⁻ concentration of TiO₂ samples

以表面附着 NO₃⁻浓度 0.00wt% 样品的 η_{Adsorb} 、 $\eta_{\text{Photolysis}}$ 为基准(100%)， η_{Adsorb} 、 $\eta_{\text{Photolysis}}$ 随 NO₃⁻浓度增加而降低的百分数用图 4 表示。从数据看出， η_{Adsorb} 、 $\eta_{\text{Photolysis}}$ 随表面附着 NO₃⁻浓度增加呈现直线关系下降。线性拟合结果已在图 4 中表示。计算得出，TiO₂ 吸附能力降低了 50% ($\eta_{\text{Adsorb}50\%}$) 对应的表面附着 NO₃⁻浓度为 10.50wt%；光催化分解能力降低了 50%



The lines are linear fitting of the data

图 4 以表面附着 NO₃⁻浓度 0.00wt% 样品的吸附能力和光催化分解能力为 100%，各个样品的吸附能力和光催化能力分别与表面附着 NO₃⁻浓度作图

Fig.4 Ability drop of TiO₂ adsorption ability and photolysis ability vs adsorbed NO₃⁻ concentration, taking the TiO₂ sample with adsorbed NO₃⁻ 0.00wt% as standard(100%)

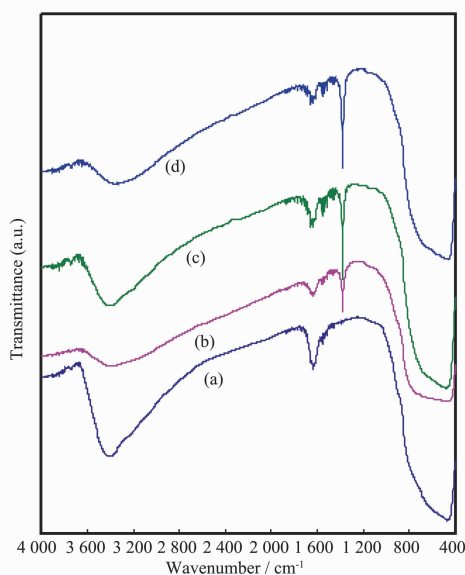
($\eta_{\text{Photolysis}50\%}$) 对应的 NO₃⁻浓度为 4.24wt%。

$\eta_{\text{Adsorb}50\%}$ 、 $\eta_{\text{Photolysis}50\%}$ 对应不同的表面附着 NO₃⁻浓度，可以从吸附和光催化分解两者机理的不同来理解。吸附是物理过程，而光催化分解是化学反应过程(例如反应式 1)。从以上分析， $\eta_{\text{Photolysis}50\%}$ 对应的 NO₃⁻浓度比 $\eta_{\text{Adsorb}50\%}$ 对应的 NO₃⁻浓度低得多，这表明 TiO₂ 光催化分解能力比吸附能力更容易受表面附着 NO₃⁻浓度影响，光催化分解能力的失活比吸附能力的失活更容易。

Chang 等^[9]人为地往 TiO₂ 表面分别喷洒氯化铵、硝酸钠以及硝酸铵溶液，得到了 TiO₂ 光催化失活影

响的顺序是:硝酸铵>氯化铵>硝酸钠。但是,要预测TiO₂光催化剂的寿命还需要光催化活性与表面吸附基团的定量关系,在此意义上,上述的 $\eta_{\text{Adsorb}50\%}$ 、 $\eta_{\text{Photolysis}50\%}$ 与表面附着NO₃⁻浓度对应关系的研究结果,将是有帮助的。

以上的结果是基于实验1.1的步骤制备的TiO₂粉体样品中含有NO₃⁻基团的前提下讨论的。实验1.1的步骤得到的TiO₂粉体是否确实含有NO₃⁻基团?是否还含有别的基团?本工作用FTIR进行了验证。FTIR测试样品是用KBr压片法制备。图5是TiO₂样品的FTIR图谱。没有进行硝酸浸泡的TiO₂样品的图谱(a)中,除了检测到归属于TiO₂的480 cm⁻¹强吸收峰以外,还检测到3440 cm⁻¹宽的吸收峰(归属于O-H伸缩振动^[9])以及1646 cm⁻¹的吸收峰(归属于O-H弯曲振动^[9])。检测结果和文献^[9]一致。O-H相关的吸收峰可能与TiO₂表面吸附水有关。通过硝酸浸泡得到的TiO₂样品的(b)、(c)、(d)图谱中,在1384 cm⁻¹处检测到新的吸收峰,其强度(d)>(c)>(b)。根据文献^[9],1384 cm⁻¹吸收峰归属于NO₃⁻基团的N-O伸缩振动,因此,可以断定(b)、(c)、(d)中含有NO₃⁻基团,而且NO₃⁻浓度为(d)>(c)>(b)。FTIR检测结果和实验1.1通过离子色谱仪检测结果相吻合,可以推



(a) TiO₂ sintered at 400 °C 3 h; (b), (c) and (d) the TiO₂ powder of (a) sample dipped 1 h in 0.01 mol·L⁻¹, 0.1 mol·L⁻¹ and 1 mol·L⁻¹ HNO₃, respectively, then dried at 120 °C 1 h.

图5 通过1.1的实验步骤制备的四种不同NO₃⁻浓度的TiO₂样品的FTIR图谱

Fig.5 FTIR spectra of four types of TiO₂ with different NO₃⁻ concentration prepared by method in Experimental 1.1

断,实验1.1制备的TiO₂粉体确实含有NO₃⁻基团,NO₃⁻基团附着于TiO₂表面。另外,从(b)、(c)、(d)图谱中,除了NO₃⁻基团以外,没有检测到别的基团。因此,本工作用人为地控制表面附着NO₃⁻浓度来研究TiO₂吸附能力以及光催化分解能力,此实验方法的出发点,从FTIR图谱中得到了佐证。

2.4 复活特性与表面附着NO₃⁻浓度

图6表示了在溢流2 L·min⁻¹状态下,样品中残留NO₃⁻浓度、NO₃⁻去除率与水洗时间的相关关系。从图6看出,残留NO₃⁻浓度随水洗时间的增加急剧降低;水洗2 h,NO₃⁻去除率达到98%。实验证实,水洗2 h样品的吸附能力以及光催化分解能力完全恢复。以上表明在溢流状态下的水洗是去除TiO₂表面附着NO₃⁻,使光催化复活的有效方法。

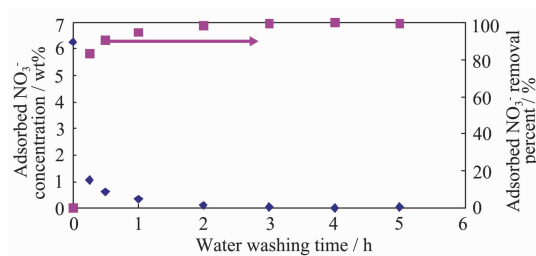


图6 表面附着NO₃⁻浓度为6.20wt%的TiO₂样品,在溢流2 L·min⁻¹状态下,样品中残留NO₃⁻浓度、NO₃⁻去除率与水洗时间的相关关系

Fig.6 Plot of residual NO₃⁻ and NO₃⁻ removal percent vs water washing-time. The TiO₂ sample with adsorbed NO₃⁻ 6.20wt % under 2 L·min⁻¹ overflowing

3 结论

通过人为控制TiO₂样品中的表面附着NO₃⁻浓度,分析了NO₃⁻浓度对TiO₂的吸附能力以及光催化分解能力的失活影响。结果表明,TiO₂的光催化分解能力的失活与其吸附能力的失活相比,更容易受表面附着NO₃⁻浓度影响。光催化分解能力降低了50%对应的表面附着NO₃⁻浓度为4.24wt%;吸附能力降低了50%对应的表面附着NO₃⁻浓度为10.50wt%。在溢流状态下的水洗是去除NO₃⁻,使TiO₂的吸附能力以及光催化分解能力复活的有效方法。另一方面,利用乙醛氧化反应,能够有效地探测到TiO₂吸附能力以及光催化分解能力的变化。

致谢:感谢日本科发伦材料株式会社研究所在测试中的帮助。

参考文献:

- [1] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2005**, **44**(12):8269-8285
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(1):69-96
- [3] ZOU Zhi-Gang(邹志刚), ZHAO Jin-Cai(赵进才), FU Xian-Zhi (付贤智), et al. *Functional Materials Information (Gongneng Cailiao Xinxì)*, **2005**, **06**:15-19
- [4] FU Xian-Zhi(付贤智), DING Zheng-Xin(丁正新), SU Wen-Yue(苏文悦), et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **1999**, **20**(3):321-324
- [5] WANG Yong(王 勇), ZHANG Jun(张 军), YANG Qing-Lin(杨青林), et al. *Mat. Rev.(Cailiao Daobao)*, **2006**(S2): 68-71
- [6] Sauer M L, Ollis D F. *J. Catal.*, **1996**, **163**:215-217
- [7] Peral J, Ollis D F. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, **115**:347-354
- [8] Alberici R M, Canela M C, Eberlin M N, et al. *Appl. Catal. B: Envir.*, **2001**, **30**:389-397
- [9] Chang C P, Chen J N, Lu M C, et al. *Chemosphere*, **2005**, **58**:1071-1078
- [10] Zhou Z H, Tokuoka F, Ito Y, et al. Al-Ekabi H Ed. *Proc. of 9th Int. Conf. on TiO₂ Photocatalyst*. San Diego: [s.n.], **2004**.
- [11] Zhou Z H, Tokuoka F, Ito Y, et al. *US Patent*, 7175911. 2007.
- [12] Kim H, Choi W Y. *Appl. Catal. B: Envir.*, **2007**, **69**:127-132