

制备方法对 LaFeO_3 可见光光催化活性的影响

钟慧琼, 杨 骏, 张渊明

(暨南大学 化学系, 广州 510632)

摘 要: 采用 4 种方法制备 LaFeO_3 催化剂, 探讨制备方法对 LaFeO_3 催化剂结构和性能的影响。用 XRD、UV-Vis DRS、PL 和 SEM 等手段对样品进行表征。以罗丹明 B 为目标降解物, 考察催化剂的可见光光催化活性。研究表明: 这 4 种方法均能制备单一的钙钛矿型 LaFeO_3 催化剂, 其中, 共沉淀法制备的催化剂具有最大的晶粒尺寸, 最小的比表面积, 仅为 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 显示出最强的光催化活性; 在可见光照射下反应 140 min, 罗丹明 B 的脱色率达到 53.6%。柠檬酸络合法制备的催化剂的比表面积最大, 为 $8.1 \text{ m}^2/\text{g}$, 但其脱色率仅为 9.0%。由此可推断, 小的颗粒和高的比表面积并不是总有利于催化剂的光催化活性, 大的晶粒和规整的表面形貌等对催化活性也具有决定性的影响。

关键词: LaFeO_3 ; 可见光; 罗丹明 B; 共沉淀法

中图分类号: O 643

文献标识码: A

Effects of preparation methods on photocatalytic activity of LaFeO_3 under visible light irradiation

ZHONG Hui-qiong, YANG Jun, ZHANG Yuan-ming

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: LaFeO_3 catalysts were prepared by four kinds of methods to explore the effects of preparation methods on structure and performance of LaFeO_3 catalyst. The samples were characterized by X-ray diffraction, UV-visible diffuse reflectance spectrum, photoluminescence spectrum, scanning electron microscopy and N_2 -adsorption. The photocatalytic activities of different catalysts were investigated by utilizing rhodamine B as degradation agent under visible light irradiation. The results show that the sample prepared by coprecipitation method exhibits the highest activity and has the largest crystallite size, and after reaction for 140 min, 53.6% of rhodamine B is decolorized; while for catalyst prepared by the citric acid complexation, the decoloration ratio is only 9.0%, though the latter has a higher surface area and smaller crystallite size than the former. The results suggest that smaller crystallite size and higher surface area are not always favorable to photo catalytic activity of a catalyst, other factors, such as large crystallite size and regular morphology, also play a crucial role.

Key words: LaFeO_3 ; visible light; rhodamine B; coprecipitation method

随着染料和纺织工业的迅速发展, 染料的品种和数量日益增加, 合成染料厂和印染厂每年都要排放大量的有色废水, 此类废水已成为水系环境的重点污染源之一。光催化氧化降解废水是近 20 多年来研究开发的新技术。这种新技术的出现为染料废水的处理提供

了新思路, 并且具有无可比拟的优势, 如光催化降解水中的染料污染物所需的化学品少, 可利用太阳光, 无二次污染等, 因而, 有广阔的应用前景^[1]。

目前, 在光催化反应所使用的催化剂中, TiO_2 因无毒、结构和化学性能稳定、抗腐蚀等优良性能成为

首选^[2-3]。但 TiO_2 能隙较宽($E_g=3.0\sim 3.2\text{ eV}$), 决定了其吸光阈值位于紫外区, 对太阳能利用率低。尽管经过很多改进, 但其在环境污染治理上的应用仍然受到限制^[4-7]。钙钛矿型(ABO_3)复合氧化物是一种具有多种特殊物理化学性能的新型无机非金属材料。这类化合物独有的结构特点使其被广泛地应用于固体燃料电池、固体电解质、气体分离膜、气敏材料及替代贵金属的氧化还原催化剂等。但是有关其光催化性能的报道还很少, 尤其缺乏对催化剂制备方法与光催化性能关系的系统研究。KIEBLING 等^[8]和 YIN 等^[9]对钙钛矿型化合物进行了研究, 发现一些稀土钙钛矿型化合物具有良好的催化活性。为此, 本文作者采用不同方法制备钙钛矿型 LaFeO_3 催化剂, 以罗丹明 B 为降解对象, 考察催化剂的光催化活性, 探讨制备方法对 LaFeO_3 光催化剂的结构和性能的影响, 这对于钙钛矿型催化剂的实际应用和光催化作用过程研究都非常重要。

1 实验

1.1 LaFeO_3 光催化剂的制备

1) 柠檬酸络合法: 按化学计量比称取镧、铁的硝酸盐, 分别用去离子水溶解后混合, 用过量柠檬酸络合, 充分搅拌后于鼓风烘箱中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 7 h 后, 置于管式炉中 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 8 h。

2) 红外辅助溶胶-凝胶法: 按化学计量比称取镧、铁的硝酸盐, 分别用去离子水溶解后混合, 用过量柠檬酸络合, 充分搅拌后于红外灯下烘至溶胶生成, 在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $79\sim 80\text{ Pa}$ 下真空干燥 7 h, 得到蜂窝状干凝胶, 研细后, 置于管式炉中 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 8 h。

3) 柠檬酸-乙二醇络合法: 按化学计量比称取镧、铁的硝酸盐, 分别用乙二醇溶解后混合, 用过量柠檬酸络合, 充分搅拌后于鼓风烘箱中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 7 h 后, 置于管式炉中 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 8 h。

4) 共沉淀法: 按化学计量比称取镧、铁的硝酸盐, 分别用去离子水溶解后混和, 滴加过量碳酸钠溶液使沉淀完全, 将沉淀洗涤至中性后放入鼓风烘箱中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 7 h 后, 于管式炉中分别设定 600 、 700 、 800 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 8 h。再分别以碳酸氢钠、氢氧化钠和尿素沉淀剂代替上一步骤中的碳酸钠沉淀剂, 将所得沉淀按同样条件干燥后于管式炉中 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 8 h。

1.2 催化剂表征

XRD 采用 BRAKER D8 型 X 射线衍射仪测定分析样品的物相, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, 电压为 40 kV , 电流

为 20 mA , 扫描速度为 $4(^\circ)/\text{min}$, 步宽为 0.02° , 扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 60^\circ$ 。紫外-可见光漫反射吸收光谱由 SHIMASU UV25-PC 光谱仪测试, 以 BaSO_4 为参比。PL 光谱采用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测量, 光源为 150 W 氙灯, 室温, 激发波长为 300 nm 。采用 JEOL JSM-6330 F 扫描电子显微镜进行 SEM 观察, 扫描前进行喷金处理。BET 比表面积由 Tristar3000 物理吸附仪测定, 样品测定前经 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1.0\times 10^4\text{ Pa}$ 处理 16 h。

1.3 光催化降解反应

采用光催化降解一种常见的染料罗丹明 B 溶液来考察所得样品的光催化活性。将 100 mL 浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 水溶液注入套层玻璃反应器中, 催化剂的用量为 1.0 g/L , 夹层通循环水控制反应温度。暗吸附 15 min 后将样品置于 175 W 的金属汞灯下光照反应, 磁力搅拌; 每隔一定的时间取样, 经高速离心机(上海安亭科学仪器厂)离心, 用紫外-可见分光光度计(TU1801 型, 北京普析公司)在 554 nm 处测其吸光度的变化, 由此计算罗丹明 B 的脱色率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 X 射线衍射(XRD)

不同方法制备的 LaFeO_3 样品均呈黄褐色, 其 XRD 谱如图 1 所示。参照 PDF 卡号 75-0439 可知, 4 种方法制得的 LaFeO_3 光催化剂均为单一的钙钛矿结构。形成钙钛矿结构的必要条件是 A 离子半径大于

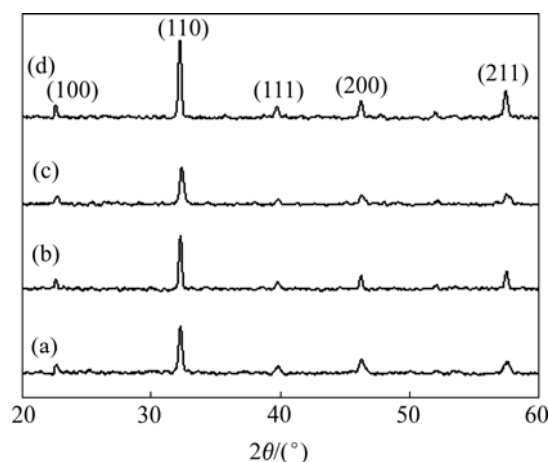


图 1 不同方法制备的 LaFeO_3 样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of LaFeO_3 catalysts prepared by different methods: (a) Citric acid complexation; (b) Infrared-assisted sol-gel; (c) Citric acid-ethyleneglycol complexation; (d) Coprecipitation

0.09 nm, B 离子半径大于 0.05 nm, 并且宽容因子 t ($t=(r_A+r_O)/1.414(r_B+r_O)$) 满足 $0.75 \leq t \leq 1.0$ ^[10]。本研究的样品 LaFeO_3 的 La^{3+} 半径为 0.115 nm, Fe^{3+} 半径为 0.067 nm, O 离子半径为 0.132 nm, 其宽容因子为 $t(\text{LaFeO}_3)=0.878$, 理论上可以形成 ABO_3 结构。由图 1 可见, 这 4 种方法制备出的 LaFeO_3 结晶度都较好, 按结晶度由小到大的顺序排列, 4 条谱线的顺序为: 谱线(c)→谱线(a)→谱线(b)→谱线(d)。 LaFeO_3 的衍射峰逐渐由宽而弱, 变为窄而强, 意味着晶粒变大, 结晶逐渐趋于完好^[9]。这些现象表明采用共沉淀法制备的催化剂晶粒最大。

在不同条件下用共沉淀法制备的 LaFeO_3 催化剂的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可见, 随着煅烧温度的升高, 逐渐形成 LaFeO_3 , 在 600 °C 时已有 LaFeO_3 的明显特征峰出现, 但含有杂峰, 表明前驱物未完全反应, 直到 800 °C 杂峰才完全消失, 形成单一的 LaFeO_3 晶相, 其窄而强的衍射峰表明其晶粒较低温煅烧的晶粒粗大。XRD 结果表明采用不同沉淀剂制得的前驱物经 800 °C 煅烧都能得到单一的钙钛矿型 LaFeO_3 , 所获的晶相组成和晶粒大小没有明显变化。

2.1.2 SEM 分析

催化剂的颗粒尺寸及其分布、表面形貌等是影响

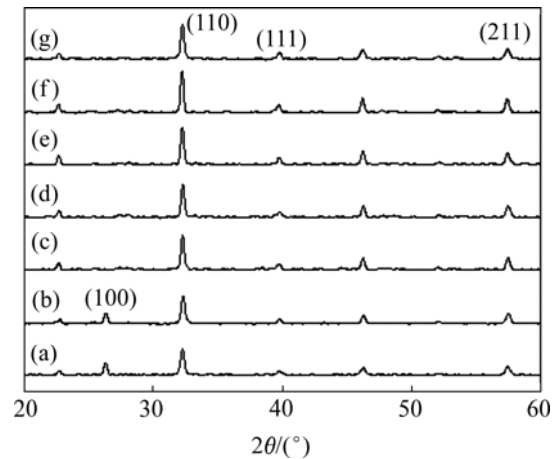


图 2 温度和沉淀剂对 LaFeO_3 催化剂的影响

Fig.2 Effects of temperatures and precipitators on LaFeO_3 catalysts: (a) 600 °C, 8 h, Na_2CO_3 ; (b) 700 °C, 8 h, Na_2CO_3 ; (c) 800 °C, 8 h, Na_2CO_3 ; (d) 900 °C, 8 h, Na_2CO_3 ; (e) 800 °C, 8 h, NaHCO_3 ; (f) 800 °C, 8 h, NaOH ; (g) 800 °C, 8 h, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

其催化性能的重要因素。图 3 所示为不同方法制备的 LaFeO_3 催化剂的 SEM 像。不同制备方法所获得的样品颗粒的大小和均匀性都有明显的差异。不同络合剂

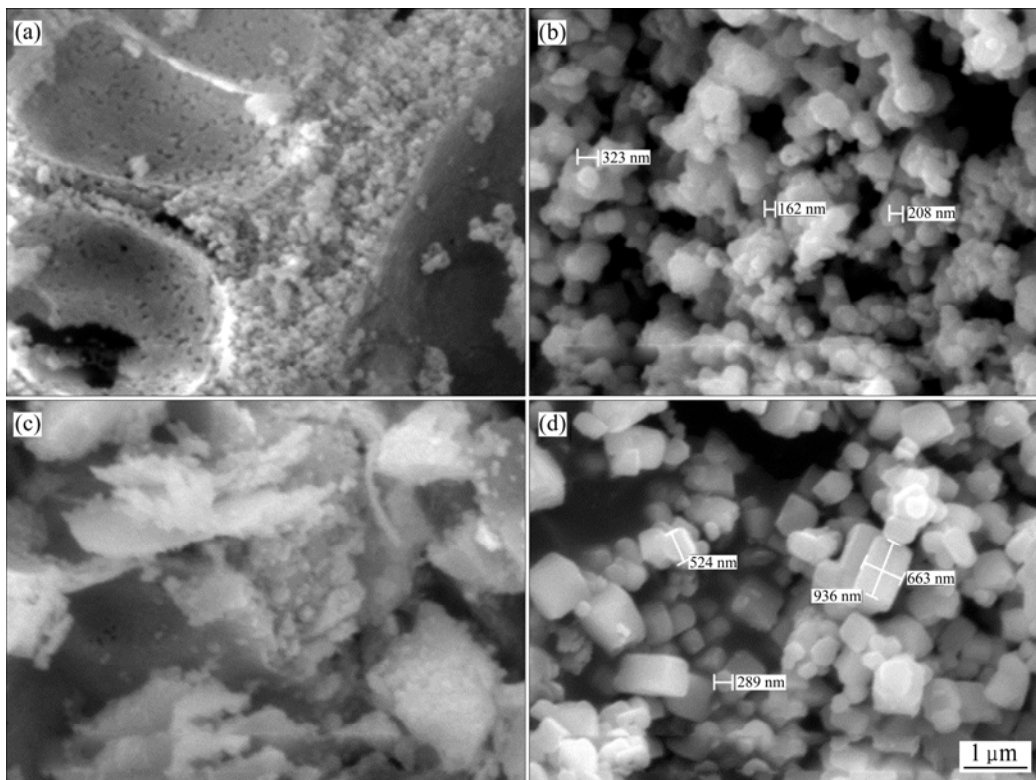


图 3 不同方法制备的 LaFeO_3 催化剂的 SEM 像

Fig.3 SEM images of LaFeO_3 catalysts prepared by different methods: (a) Citric acid complexation; (b) Infrared-assisted sol-gel; (c) Citric acid-ethyleneglycol complexation; (d) Coprecipitation

与金属离子形成金属络合物。如 Fe^{3+} 与柠檬酸和乙二醇形成的金属络合物, 分别为稳定的五元环和六元环, 使得金属离子释出速度较慢, 有利于原子间反应发生, 而使制得的产品具有高度的化学均匀性。柠檬酸金属络合物的稳定性比乙二醇金属络合物的稳定性强, 且其在烧结过程中金属离子释出速度较慢。金属络合物的分解速度的快慢将直接影响到产物的形貌, 所以, 柠檬酸络合物较慢的析出速度将会使产品的粒径小于乙二醇络合物的粒径, 颗粒大小更为均匀。结果表明单纯柠檬酸为络合剂制备的样品比柠檬酸-乙二醇为络合剂制备的样品颗粒更细小, 分布更均匀。

采用红外辅助溶胶-凝胶法制备的钙钛矿型 LaFeO_3 样品的颗粒明显比柠檬酸络合法和柠檬酸-乙二醇络合法制备的样品的颗粒大, 比共沉淀法制备的样品的颗粒小, 但其分散程度较好, 这是红外烘烤成胶和真空干燥处理的结果。红外烘烤是一个由外向内、缓慢的加热过程, 温度梯度小; 而真空干燥可以避免由于在空气中干燥表面溶剂的蒸发而导致颗粒的团聚, 两者相结合, 形成均匀和分散较好的颗粒。

共沉淀法制备的样品的颗粒较大, 且均匀性不如前面几种好。这是因为在沉淀过程中, 溶液的 pH 值不断变化, 又每种沉淀组分的溶度积不同, 所以, 开始出现沉淀物和沉淀达到完全时的 pH 值不同, 共沉淀产物的均匀性明显较差。且在沉淀过程中可能出现沉淀剂与金属离子的混合不均, 也会造成体系各处饱和度和不一致, 沉淀颗粒粗细不均匀等现象。由图 3 可以看出采用该法制备的催化剂颗粒较其它 3 种方法的颗粒大, 且大小不均匀, 从 250 nm 到 1 000 nm, 颗粒的外表面较为平滑, 为规整的四方体。

图 4 所示为由不同沉淀剂制备的 LaFeO_3 催化剂的 SEM 像。可以看出, LaFeO_3 催化剂都为外观致密的较大颗粒, 且颗粒大小不均匀, 这与用碳酸钠做沉淀剂的情况相同, 不同的是采用碳酸钠做沉淀剂的样品颗粒外观较为规则, 为规则的四方体(见图 3(d))。

2.1.3 紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-vis DRS)

图 5 所示为不同方法制备的 LaFeO_3 催化剂的紫外-可见漫反射光谱。由图 5 可见, 相对仅吸收波长小于 400 nm 的紫外光的 TiO_2 , 所制备的 LaFeO_3 都具有显著的可见光吸收特性, 这为开发利用太阳能催化降解提供了途径。样品对可见光吸收性能由弱到强的顺序为: 柠檬酸-乙二醇络合法, 红外辅助溶胶-凝胶法, 柠檬酸络合法, 共沉淀法。

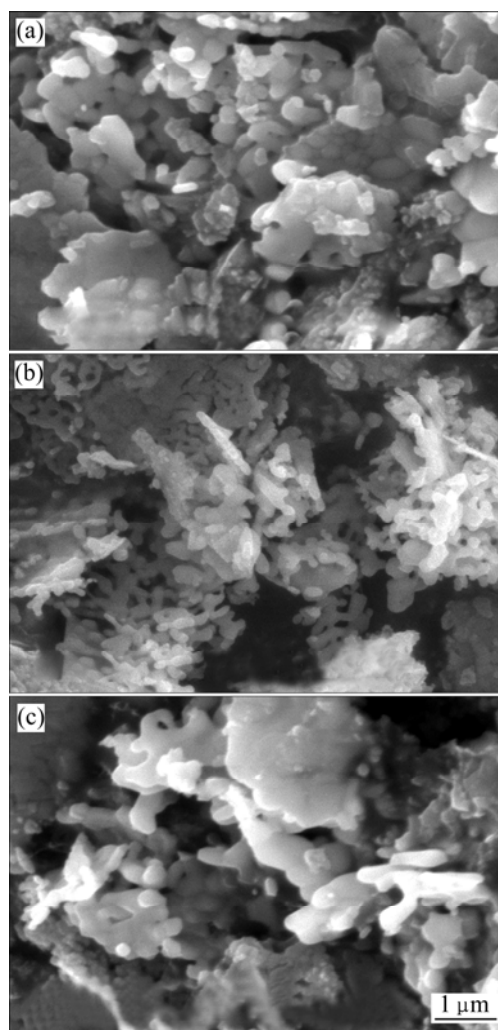


图 4 不同沉淀剂制备的 LaFeO_3 催化剂的 SEM 像

Fig.4 SEM images of LaFeO_3 catalysts prepared with different precipitators at 800 °C for 8 h: (a) NaHCO_3 ; (b) NaOH ; (c) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

2.1.4 光致发光光谱(PL)

图 6 所示为不同方法制备的 LaFeO_3 催化剂的 PL 谱。PL 谱已被广泛用于研究半导体中载流子的捕获、迁移、传递的效率以及电子-空穴对的再复合情况。PL 发射光谱是由自由载流子的再复合而产生的, 因此, 它揭示了电荷载流子的分离效果, 即电子-空穴对再复合得越少, 其 PL 谱的峰强度就越弱^[11-14]。不同的制备方法导致样品颗粒大小和表面形貌的不同是 PL 谱强度不同的原因^[15-16]。由图 6 可见, 样品在 360~500 nm 的范围内有 2 个明显的特征峰, 分别在 375 nm 和 473 nm。其中柠檬酸络合法制备的样品显示最高的强度, 共沉淀法制备的样品的强度最低, 峰强增加由小到大的顺序为: 共沉淀法, 红外辅助溶胶-凝胶法, 柠檬酸-乙二醇络合法, 柠檬酸络合法。

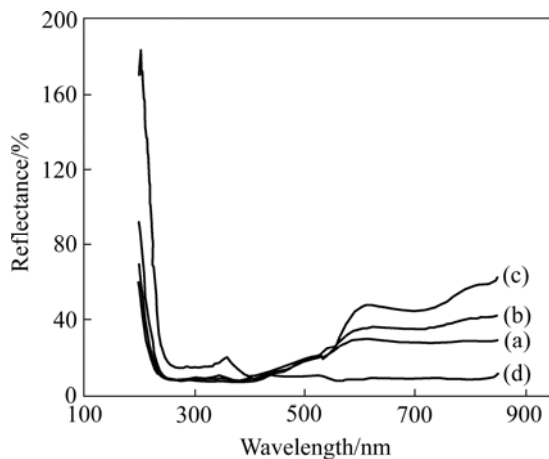


图5 不同方法制备的 LaFeO_3 的紫外-可见漫反射光谱
Fig.5 UV-vis diffuse reflection spectra of LaFeO_3 catalysts prepared by different methods: (a) Citric acid complexation; (b) Infrared-assisted sol-gel; (c) Citric acid-ethyleneglycol complexation; (d) Coprecipitation

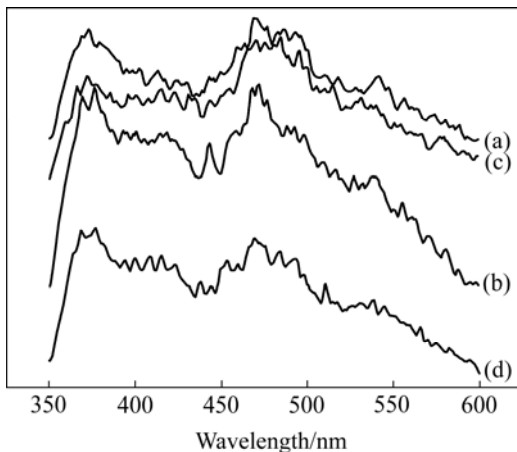


图6 不同方法制备的 LaFeO_3 的 PL 谱图
Fig.6 Photoluminescence spectra of LaFeO_3 catalysts prepared by different methods: (a) Citric acid complexation; (b) Infrared-assisted sol-gel; (c) Citric acid-ethyleneglycol complexation; (d) Coprecipitation

2.2 光催化降解实验

罗丹明 B 是一种稳定且难挥发的染料, 经常被用作表征光催化活性的模型降解物^[17]。本研究采用罗丹明 B 为降解对象, 评价 LaFeO_3 的光催化活性。

2.2.1 空白实验

在光催化氧化过程中, 光除了激活光催化剂外, 还会导致有机污染物不同程度的光解, 特别是当有机物对紫外区的光有强烈的吸收时^[3, 18]。为了区别将光直接作用于染料分子引起的光解与染料分子的光催化氧化, 在相同的实验条件下, 分别进行不加催化剂有

光源状态下和加催化剂无光源状态的空白实验。140 min 后, 未加催化剂的空白实验样品, 光催化脱色反应很弱, 说明罗丹明 B 在可见灯的照射下仅有少量的降解, 在实验中可忽略不计; 无光照时, 加入催化剂基本也不发生脱色反应。

2.2.2 LaFeO_3 降解罗丹明 B 的光催化实验

在可见光照射下, 加入 LaFeO_3 的罗丹明 B 溶液, 其颜色由紫色逐渐变浅, 表明发色团浓度在降低, 说明罗丹明 B 发生了降解反应。

为了保证光催化反应前催化剂已经达到吸附平衡, 每次光催化反应前在无光照条件下将催化剂与罗丹明 B 溶液混合搅拌 15 min。将暗吸附 15 min 后的罗丹明 B 溶液浓度为 c_0 , 将间隔时间取样的溶液浓度记为 c , 脱色率用以下公式表示:

$$D = (c_0 - c) / c_0$$

图 7 所示为不同方法制备的 LaFeO_3 对罗丹明 B 的降解作用。其中, 图 7(e) 曲线为有光源无催化剂的空白实验结果。比较可知, 同一染料在不同方法制备的催化剂作用下发生了不同程度的脱色降解, 反应 140 min 后, 用柠檬酸络合法制得的 LaFeO_3 脱色率为 9.0%, 但用共沉淀法制备的光催化剂降解罗丹明 B 染料的降解率达到 53.6%。脱色效果总的趋势由强到弱为: 共沉淀法, 红外辅助溶胶-凝胶法, 柠檬酸-乙二醇络合法, 柠檬酸络合法。低温氮吸附测定的结果表明: 柠檬酸络合法制备的催化剂的 BET 比表面积为 $8.1 \text{ m}^2/\text{g}$, 红外辅助溶胶-凝胶法制备的为 $5.9 \text{ m}^2/\text{g}$, 柠

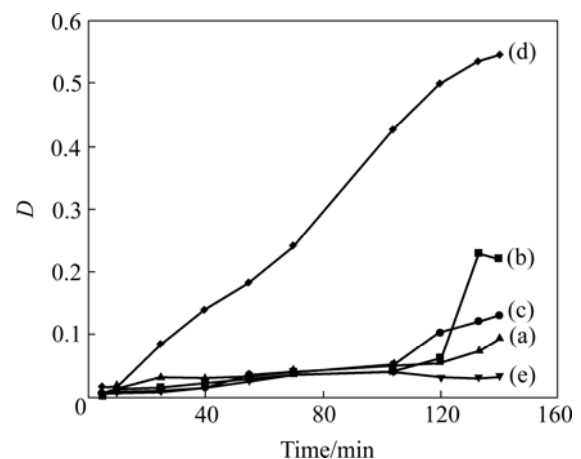


图7 不同方法制备的 LaFeO_3 对罗丹明 B 的降解作用
Fig.7 Decolorization ratio of Rhodamine B by LaFeO_3 catalysts prepared by different methods: (a) Citric acid complexation; (b) Infrared-assisted sol-gel; (c) Citric acid-ethyleneglycol complexation; (d) Coprecipitation; (e) Blank, irradiation free catalyst

柠檬酸-乙二醇络合法制备的为 2.8 m²/g, 共沉淀法制备的为 0.4 m²/g。柠檬酸络合法制备的催化剂的 BET 比表面积约为共沉淀法制备的 20 倍, 但其光催化活性远低于共沉淀法制备的。催化剂光催化降解罗丹明 B 的活性降低的趋势与其 BET 比表面积变化的趋势不同, 但与其 PL 谱强度增加的顺序正好相反。

在相同的条件下, 考察 4 种不同沉淀剂制备的催化剂光催化降解罗丹明 B 的活性, 结果如表 1 所示。从表 1 可见, 不同沉淀剂制备的催化剂光催化活性差别不大, 以 Na₂CO₃ 为沉淀剂的最优, 140 min 降解罗丹明 B 染料的降解率达到 53.6%。沉淀法制备的催化剂的比表面积都较小, 但具有较大的颗粒尺寸和致密的外观, 这与 SEM 观察的结果一致。

表 1 不同沉淀剂制备的 LaFeO₃ 催化剂的比表面剂和脱色率

Table 1 Specific surface area and decolorization ratio of LaFeO₃ catalysts prepared by different precipitators

Precipitator	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Decolorization ratio/%
Na ₂ CO ₃	0.4	53.6
NaHCO ₃	0.4	48.5
NaOH	1.0	46.2
CO(NH ₂) ₂	0.5	49.1

Visible light irradiation for 140 min

2.3 讨论

LI 等^[19]采用 Sol-gel 法柠檬酸络合法制备了 LaFeO₃ 催化剂, 并详细考察了焙烧温度对催化剂性能的影响。结果表明, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的晶粒因团聚而变大, BET 比表面积减小, 对应的光催化降解罗丹明 B 的活性降低; 500 °C 焙烧的催化剂比表面积高达 21.9 m²/g, 具有最小的晶粒和最高的光催化活性。LaFeO₃ 催化剂的晶粒越小, 对应的光催化活性越高。他们认为: 晶粒越小, 催化剂的带隙能越大, 光生空穴的氧化能力越强。且晶粒越小, 光生电子迁移到表面的时间越短, 光生电子和空穴的复合速率越慢。与文献[19]的结果不同的是在我们的研究结果中, 柠檬酸络合法制备的催化剂晶粒最小, 比表面积最大, 但其 PL 的强度最强; 虽然共沉淀法制备的催化剂晶粒最大, 比表面积最小, 却具有最弱的 PL 强度, 而催化剂 PL 的强度对应于催化剂光生电子和空穴的复合速率, PL 的强度越大, 光生电子和空穴的复合速率越快, 光催化活性越低^[12-14, 19-20]。普遍认为, 催化剂活性不是仅决定于催化剂的比表面积, 也取决于催化剂表面可利用的活性位的数目, 因而, 催化剂的晶相结

构、孔尺寸、捕获位的数目和性质、OH⁻基团的强度、表面酸性、表面的吸附/脱附特性等都对催化剂的光催化效率有很大的影响^[3, 21]。

HE 等^[22]分别采用聚合-配合(PC)法和固态反应(SS)法制备 K[Bi₃PbTi₅O₁₆] 钙钛矿型光催化剂。结果发现 PC 法制备的催化剂在 873~1 173 K 范围内, 随着焙烧温度的增加, 催化剂的比表面积由 12.5 m²/g 减小到 6.4 m²/g, 但光解水的光催化活性最高的并不是在 873 K 下焙烧得到的具有最高比表面积的催化剂, 而是在 1 073 K 下焙烧得到的具有最高的结晶度的催化剂。

LIN 等^[23]制备了纳米棒和纳米颗粒形貌的 ZnWO₄ 催化剂, 并研究了他们的光催化氧化活性, 发现含有 W 和 O 原子的(100)晶面的纳米棒的光催化活性比含 Zn 和 O 的(100)晶面的纳米颗粒活性高。TACHIKAWA 等^[24]指出 TiO₂ 纳米管因为可以给电子分离提供更多通道, 从而提高了光催化活性。可见, 形貌对光催化的影响非常复杂, 在目前的技术水平, 要在真实的反应条件下获得形貌对催化剂性能影响的原位信息还很困难。

由实验结果可以推断: 小的晶粒和大的比表面积不一定是光生电子-空穴的复合速率慢和催化活性高的决定因素, 其它因素, 如催化剂的表面结构、结晶度和表面形貌等共同影响着催化剂的催化活性。HWANG 等^[25]和 YIN 等^[9, 26]的研究也得到类似的结论。

3 结论

1) 共沉淀法制备的催化剂具有最高的催化活性, 反应 140 min 后罗丹明 B 的降解率达到 53.6%, 而柠檬酸络合法制备的催化剂的脱色率仅为 9.0%, 尽管后者的比表面积是前者的近 20 倍。

2) 共沉淀法制备的催化剂具有最大的晶粒尺寸。

3) 催化剂活性从强到弱的顺序为: 共沉淀法, 红外辅助溶胶-凝胶法, 柠檬酸-乙二醇络合法, 柠檬酸络合法, 这可以从催化剂的 PL 谱强度顺序得到很好的解释。

4) 从光催化降解效果看, 催化剂比表面大小与光催化活性和光生电子-空穴的复合速率并没有明显的对应关系, 催化剂的晶粒尺寸和表面形貌等因素也对催化剂的活性有决定性的影响。

REFERENCES

[1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, BAHNEMANN D

- W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 69–96.
- [2] SCHWITZGEBEL J, EKERDT J G, GERISCHTER H, HELLER A. Role of the oxygen molecule and the photogenerated electron in TiO₂-photocatalyzed air oxidation reactions[J]. *J Phys Chem*, 1995, 99: 5633–5638.
- [3] CARP O, HUISMAN C L, RELLER A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide[J]. *Prog Solid State Chem*, 2004, 32: 33–177.
- [4] LITTER M I. Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic system[J]. *Appl Catal B: Environ*, 1999, 23: 89–114.
- [5] 雷波, 徐悦华, 郭来秋, 罗海燕. Ce-TiO₂/硅藻土的制备、表征及其光催化[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(5): 795–799.
LEI Bo, XU Yue-hua, GUO Lai-qi, LUO Hai-yan. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Ce-TiO₂/kieselguhr[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(5): 795–799.
- [6] 关鲁雄, 李家元, 王婷, 李娟, 钟文毅. 掺杂铜和钒的纳米二氧化钛的光催化性能[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2006, 37(4): 107–112.
GUAN Lu-xiong, LI Jia-yuan, WANG Ting, LI Juan, ZHONG Wen-yi. Photocatalysis of nanometer-sized TiO₂ particles doped with Cu²⁺ and V⁵⁺[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2006, 37(4): 107–112.
- [7] TONG Hai-xia, CHEN Qi-yuan, HU Hui-ping, YIN Zhou-lan, LI Jie, ZHOU Jian-liang. Preparation, characterization and photocatalytic behavior of WO₃-TiO₂/Nb₂O₅ catalysts[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2007, 14(6): 788–792.
- [8] KIEBLING D, SCHNEIDER R, KRAAK P, HAFTENDORN M, WENDT G. Perovskite-type oxides-catalysts for the total oxidation of chlorinated hydrocarbons[J]. *Appl Catal B: Environ*, 1998, 19: 143–151.
- [9] YIN J, ZOU Z G, YE J H. Photophysical and photocatalytic properties of Mn_{0.5}Nb_{0.5}O₃ (M=Ca, Sr, and Ba)[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 61–65.
- [10] 钱逸泰. 结晶化学导论[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 2005: 309–310.
QIAN Yi-tai. *Crystal chemistry*[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2005: 309–310.
- [11] JING L Q, XU Z L, SUN X J, SHANG J, CAI W M. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles[J]. *Appl Surf Sci*, 2001, 180: 308–314.
- [12] LI X Z, LI F B, YANG C L, GE W K. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation[J]. *J Photoch Photobio A: Chem*, 2001, 141: 209–217.
- [13] LI F B, LI X Z. Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2002, 228: 15–27.
- [14] LI F B, LI X Z. The enhancement of photodegradation efficiency using Pt–TiO₂ catalyst[J]. *Chemosphere*, 2002, 48: 1103–1111.
- [15] ZHANG X M, ZHANG J H, ZHANG X, WANG M Y, ZHAO H F, LU S Z, WANG X J. Size manipulated photoluminescence and phosphorescence in CaTiO₃:Pr³⁺ nanoparticles[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 18044–18048.
- [16] CHOI W K, NG V, HO Y W, NG S P, CHEN T B, YU M B, RUSLI, YOON S F, CHEONG B A, CHEN G L. Raman and photoluminescence characterization of Ge nanocrystals in co-sputtered Ge+SiO₂ system[J]. *Mat Sci Eng C: Bio S*, 2001, 16: 135–138.
- [17] HUANG Y P, MA W H, LI J, CHENG M M, ZHAO J C, WAN L J, YU J C. A novel β-CD-Hemin complex photocatalyst for efficient degradation of organic pollutants at neutral pHs under visible irradiation[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 9409–9414.
- [18] MA J H, MA W H, SONG W J, CHEN C C, TANG Y L, ZHAO J C, HUANG Y P, XU Y M, ZANG L. Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: cooperative effect of quinone and visible light[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 618–624.
- [19] LI S D, JING L Q, FU W, YANG L B, XIN B F, FU H G. Photoinduced charge property of nanosized perovskite-type LaFeO₃ and its relationships with photocatalytic activity under visible irradiation[J]. *Mater Res Bull*, 2007, 42: 203–212.
- [20] YU J G, YU H G, CHENG B, ZHAO X, YU J C, HO W K. The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photo activity of TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 13871–13879.
- [21] SERPONE N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous[J]. *Photocatalysis Photobio A: Chem*, 1997, 104: 1–12.
- [22] HE C H, YANG O B. Hydrogen evolution by photocatalytic decomposition of water under UV irradiation over K[Bi₃PbTi₅O₁₆] perovskite: effect of cerium species[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42: 419–425.
- [23] LIN J, LIN J, ZHU Y F. Controlled synthesis of the ZnWO₄ nanostructure and effects on the photocatalytic performance[J]. *Inorg Chem*, 2007, 46: 8372–8378.
- [24] TACHIKAWA T, FUJITSUKA M, MAJIMA T. Mechanistic insight into the TiO₂ photocatalytic reactions: design of new photocatalysts[J]. *J Phy Chem C*, 2007, 111(14): 5259–5275.
- [25] HWANG D W, CHA K Y, KIM J, KIM H G, BAE S W, LEE J S. Photocatalytic degradation of CH₃Cl over a nickel-loaded layered perovskite[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42: 1184–1189.
- [26] YIN J, ZOU Z G, YE J H. Photophysical and photocatalytic activities of a novel photocatalyst BaZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 12790–12794.