

光催化剂可见光化研究进展*

吴兴惠, 赵景畅, 柳清菊

(云南大学 材料科学与工程系, 云南 昆明 650091)

摘要:光催化剂可将光能转变为化学能,可用于使水分解制氢及将环境中的有害物还原氧化为无害物质等,其应用前景十分广阔.而阻碍其应用的是不能有效地利用太阳光,因此研究开发可见光化的光催化剂就成为当前光催化剂研究中最重要课题.本文简述了光催化剂的作用原理及较系统地介绍了可见光化光催化剂目前的研究现状及成果.

关键词:光催化剂;可见光化;改性

中图分类号:O 644.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-7971(2003)03-0232-08

20世纪70年代日本东京大学教授藤嶋昭发现TiO₂单晶电极不仅可分解水还可以分解其它物质,从而揭开了光催化反应的序幕.由于对能源和环境问题的高度关注,关于光催化材料的研究开发,逐年盛行起来,1997年R. Wang发现TiO₂薄膜有超亲水性^[1],有防雾和自洁功能,这更激起了对光催化剂的研究热潮.但是就现在而言,至今报道的光催化剂仅只在紫外光区域是有效的.然而在太阳光谱中紫外光能(400 nm以下)不到5%,而波长为400~750 nm的可见光则占到近43%.因此,为了有效地利用太阳光,希望在可见光下也具有光催化活性.如果光催化剂不能有效地利用可见光,则作为解决能源问题的光催化剂的存在是完全没有意义的.而且就环境净化而言,对于没有紫外光的室内的应用也将受到限制.

对于可见光响应型光催化剂的开发,其主流之一是在原本禁带为3.2 eV和仅只在紫外光照下显示高的活性的TiO₂中用掺杂异种金属而使之具有可见光响应的研究^[2,3].与此相反,最近有将TiO₂中的氧离子部分置换为氮等其它阳离子,而使能带变窄,从而成功地实现了对可见光的吸收的报道.

另外还探索了带隙宽度窄在可见光区域具有吸收特性的非氧化物半导体.典型的有硫化镉、硒

化镉等硫族金属化合物^[4,5]及有机材料等.但这些材料因由于在光照下生成的带电空穴的作用而被氧化溶解,存在没有稳定的功能等问题.因此,希望研究开发在光照下其结构和光电化学特性都稳定的化合物作为光催化剂.

在这样的背景下,一些学者采用氧化物超导体等研究中培育的晶体物理学的材料设计方法和技术,进行以开发可在可见光下工作的全新的光催化剂为目标的研究.至今已报道的有InMO₄(M = Ta, Nb, V), TaN等,但对这些材料有关特性,如稳定性、效率等的研究还有待进一步的深入进行,可以说就稳定性等而言,至今TiO₂还是最佳的光催化剂.

1 TiO₂ 光催化剂

TiO₂是一种重要的氧化物陶瓷,也是一种宽禁带半导体材料.化学稳定性好,能够抵抗介质的电化学腐蚀,无毒,有独特的光学、电学性质.纳米TiO₂陶瓷材料对O₂, CO₂, H₂等气体有较强的敏感特性,可用于制作环境湿度传感器和氧传感器等.其优越的光学性能可用作光电转换,非线性光学材料、太阳能电池等光化学、光电子器件.如用纳米TiO₂和纳米SnO₂微粒可制成多层干涉膜,纳

* 收稿日期:2003-03-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50162002);云南省自然科学基金重点资助项目(2000E0002Z)及云南省中青年学术带头人后备人才项目(2000YP29)资助课题.

作者简介:吴兴惠(1940-),男,云南宣威人,教授,主要从事功能材料研究.

米 TiO₂ 掺杂金属镍可制成光电变色膜^[3]. TiO₂ 材料已在半导体、传感器、介电材料、涂料、化妆品和催化剂等领域得到广泛应用.

TiO₂ 有 3 种晶型:板钛矿、锐钛矿、金红石. 板钛矿不稳定,锐钛矿型光催化活性高,金红石型光催化活性较低. 其原因是由于结构不同. 虽然二者的结构均可用由互相连接的 TiO₆ 八面体表示,但其差异在于八面体的畸变程度和八面体间的相互连接方式不同,这种差异导致了 2 种晶型具有不同的质量密度和电子能带结构^[6,7]. 这些结构上的差异直接导致了金红石型 TiO₂ 表面吸附有机物及 O₂ 的能力不如锐钛矿型,且其比表面积小,产生的电子和空穴容易复合,故而催化活性受到影响. 工业中,作为颜料使用的主要是金红石型. TiO₂ 的折射率为 2.5~2.7,比金刚石的 2.4 还高. 因此作为涂料是非常有魅力的材料. 但由于光催化的作用,使涂料粘接剂树脂分解而产生粉化现象. 为了降低活性,现在使用的 TiO₂ 颜料采用在其表面被覆三氧化二铝以抑制其活性的方法,而用于光催化用的 TiO₂ 则与此相反,希望有高的光催化活性,故不进行被覆.

制造 TiO₂ 颜料的方法有氯化法和硫酸法等. 就氯化法而言,利用燃烧 TiCl₄ 蒸气,而在高温气相中得到 TiO₂ 颗粒. 而硫酸法,则用硫酸溶解钛铁矿(ilmenite),将得到的硫酸钛氧基(titanyl)(也称硫酸氧钛),加水分解,在液相中得到氧化钛粒子. 光催化剂用氧化钛可采用与制作 TiO₂ 颜料相同的方法制造. 为了发挥光催化剂的性能,要求光生电子和空穴不要复合. 减少晶格缺陷,提高结晶度对于减少复合是有效的. 而增大比表面积,增加物质的吸附量,有利于提高反应效率. 在微粒的情况下,由光照产生的电子和空穴容易移动到表面,从而有利于引起活性氧的生成反应. 因此,可以认为晶格缺陷少的微粒 TiO₂ 适宜于用作光催化剂. 而作为光催化剂使用的是具有 50 m²·g⁻¹ 以上比表面积的锐钛矿微粉. 此外,就制作方法而言,还有采用溶

胶-凝胶法,利用烧成而在陶瓷等上制作 TiO₂ 光催化薄膜的方法等.

2 光催化原理

光催化原理如图 1 所示. 当能量大于半导体禁带宽度的光照射到半导体上时,电子吸收光的能量而由价带跃迁到导带,从而在半导体内产生电子和空穴,电子和空穴由半导体内部迁移至表面,并存在于周围的氧和水反应产生活性氧种. 这些活性氧种具有强的氧化力,从而可用于环境净化、光催化分解水制氢等. 表 1 列出了各种半导体光催化剂的禁带宽度. 由于禁带宽度不同,因而激发每一种半导体所需的光能也不同. 氧化钛的禁带宽度为 3.2 eV,需要近紫外领域的 380 nm 以下波长的光才能激发. 由于下述理由,这些半导体中,TiO₂ 是理所当然的实用性高的光催化剂. 光催化活性高; 化学稳定性好,无毒; 在含于太阳光或室内光中的近紫外线(UY-A)的作用下即可产生功能; 微粒简便易得,成本低廉.

关于 TiO₂ 光催化剂的作用机理有:TiO₂ 中产生的空穴(h⁺) (式 1) 直接攻击有机物的说法和空穴与水反应生成的羟基(·OH) (式 2) 等活性氧种攻击有机物的说法.

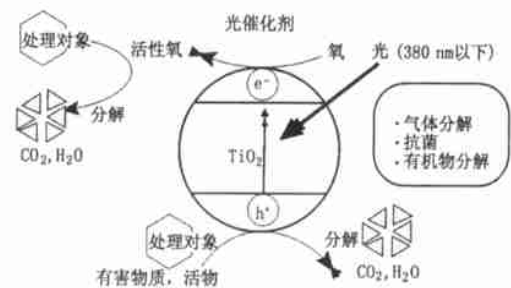
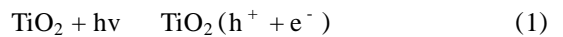


图 1 光催化剂的作用机制

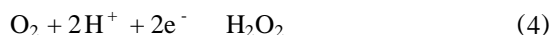
Fig. 1 Function mechanism of photocatalyst

表 1 半导体的带隙能量

Tab. 1 Band-gap energy of semiconductor

											eV
SnO ₂	ZnS	ZnO	TiO ₂	SiC	WO ₃	CdS	Fe ₂ O ₃	GP	CdSe	Si	
3.8	3.6	3.2	3.2	3.0	2.5	2.5	2.3	2.2	1.7	1.1	

若从分解结果来看,可以说无论哪种机制都有效.此外,还知道由 TiO_2 中产生的电子与氧等反应生成另外的活性氧种超氧粒子(O_2^-) (式 3) 和过氧化氢(H_2O_2) (式 4) 等,从而与部分有机物等反应.



这些反应式是一种说法,也有根据其它的反应机制生成活性氧种的情况.这样就有产生各种活性氧种的可能性,且产生的这些活性氧种可使各种各样的有机物分解.那么,这些活性氧种对人体是否无害呢?为了确认其安全性,东京大学的藤嶋昭教授进行了相关的实验,发现存在非接触氧化反应,即发现在 TiO_2 上生成的活性氧种离开 TiO_2 ,通过气相扩散而对氧化反应有贡献.那么进行气相扩散的化学种是什么呢?对人体影响如何等.而这许多问题至今了解的还不多^[8].

3 TiO_2 光催化剂的可见光化

图 2 给出了 TiO_2 薄膜的吸收谱、太阳光谱及荧光灯的发光谱.由图可知,太阳光和荧光灯的光谱构成中其主要部分是可见光,可被 TiO_2 吸收的近紫外光部分非常少(太阳光中仅为 5%左右).若能对近紫外光响应的光催化剂 TiO_2 的响应波长扩大到可见光区域,则不仅可提高光催化剂所具有的各种作用的效率,而且还可使具有防雾功能的镜子在钨灯下工作.因此探寻对可见光也能响应的光催化剂就成为光催化剂研究的最重要目标之一.下面介绍目前正在研究的使 TiO_2 光催化剂可见光化的几种方法.

3.1 离子注入和等离子体处理 相继有利用离子工程的方法等而成功地使 TiO_2 可见光化的报导^[9,10].例如采用加速铬离子注入到 TiO_2 中而实现 TiO_2 光催化剂在可见光下可以产生光催化反应.另外,在氢等离子体的活性气氛中处理的 TiO_2 在可见光下也显示光催化活性以及利用制造半导体薄膜的溅射装置在还原气氛(氧少)中制作的 TiO_2 也观察到有可见光响应.但存在制造成本高、载流子迁移率低及因陷阱引起的特性劣化等而导致活性差以及其持续性和重视性还必须作充分验证等问题.

3.2 引入氧缺陷法 近年来,近畿大学井原辰彦教授等进行了利用湿法合成氧缺陷型可见光响应

的 TiO_2 光催化剂的研究^[11]获得成功,并作为可批量生产的技术受到关注.对于此种可见光型氧化钛光催化剂的合成,可采用硫酸钛、硫酸氧钛、四氯化钛、钛醇盐等作为原料.工业上采用的方法是,以硫酸氧钛为原料,将由氨加水进行中和反应得到的沉淀物经洗涤、过滤、干燥等工艺后,再在空气中烧成的方法.与通常的湿式方法相比较几乎没有变化.但是由于微妙的制作条件的差别,而使其物性和活性产生大的变化.图 3 所示为以硫酸氧钛为原料,使用氨加水分解,经洗涤、干燥、400℃烧成的样品的反射率曲线.为了比较,图中还给出了用氢氧化钠代替氨加水分解后在 400℃下烧成的样品及经等离子体处理的 ST-01 样品(石原产业制)的反射率曲线.由图可见,加氨水分解制得的样品在 400~530 nm 的可见光区域有特别强的选择性吸收.他们认为这是由于氧缺陷所致.用蓝色和绿色的 LED 作为光源,用 3 种材料对丙酮进行光催化分解.结果如图 4 所示.结果表明,井原辰彦所得样品的可见光催化活性较高.此外他们还进行了暴露在野外的耐候性试验,结果如图 5 所示,暴露 3 周后,分解获得 CO_2 的浓度降低 10%.降低的原因已判明是由于吸附了大气中的氮氧化物所致,经水洗,其可见光活性又可恢复.

3.3 氮掺杂可见光响应型光催化剂 R. Asalic 等人及大脇健史等人^[12]对氮掺杂 TiO_2 可见光响应型光催化剂进行了研究,他们提出了 3 点考虑:

(1) 为了吸收可见光,要在 TiO_2 的禁带内形成杂质能级;

(2) 为了维持还原性能,导带能级应处于比水的还原能级高的能级;

(3) 为了光激发载流子跃移到反应位置,要求杂质能级与 TiO_2 的能带杂化(混成).

根据以上考虑,他们研究了阴离子掺入 TiO_2 的情况.利用第一原理计算了各种阴离子置换 TiO_2 中部分氧的位置后的电子态(图 6).由图 6 可知,在氮掺杂时,在价带顶附近的禁带内形成新的态,即 N 的态与 O_2 的态容易杂化.结果,可以预测可见光响应的可能性是最高的.另一方面,就 C 和 P 而言,因为在带隙内形成深的能级,所以不满足上述的(3),故认为不合适.对于 N 掺杂,不仅计算了置换位置,而且计算了在晶格间(间隙)(N)和置换+晶格间($\text{N}_{\text{S}-1}$),经研究此种情况也不合适.

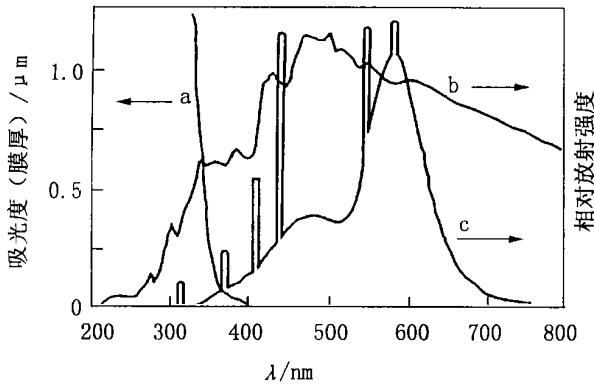
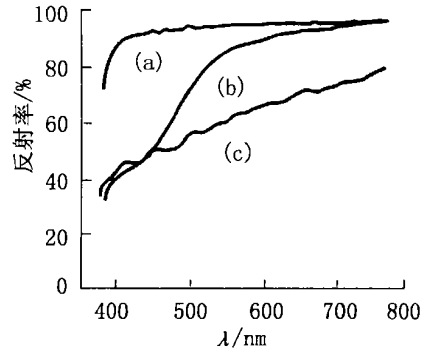


图 2 a. TiO₂ 薄膜的吸收光谱; b. 太阳光谱; c. 荧光灯的发光光谱

Fig. 2 a. Absorption spectrum of TiO₂ film; b. Solar spectrum; c. Luminous spectrum of fluorescent light



(a) 湿法(NaOH); (b) 湿法(NH₃); (c) 等离子处理

图 3 样品的反射率曲线比较

Fig. 3 Comparison of reflective index for samples

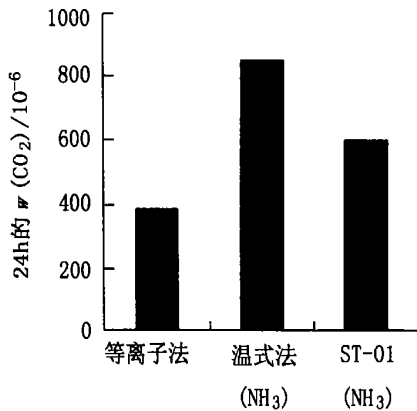


图 4 不同制法样品可见光活性的比较(绿色 LED)

Fig. 4 Comparison for visible-light sensitivity of samples prepared by different method

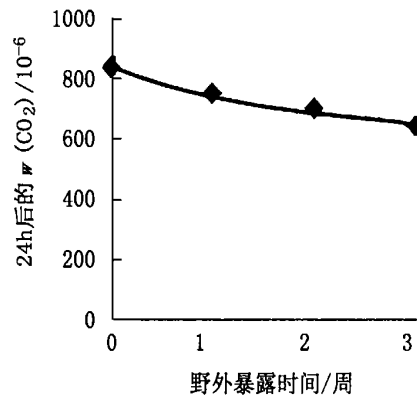


图 5 湿法(NH₃)样品的野外暴露耐久性试验结果

Fig. 5 Endurance testing result in field for sample prepared by wet process

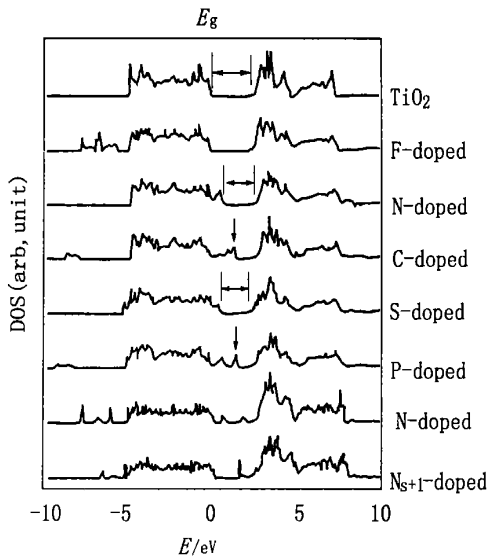


图 6 N 掺杂氧化钛的电子态

Fig. 6 Electronic state of TiO₂ doped N

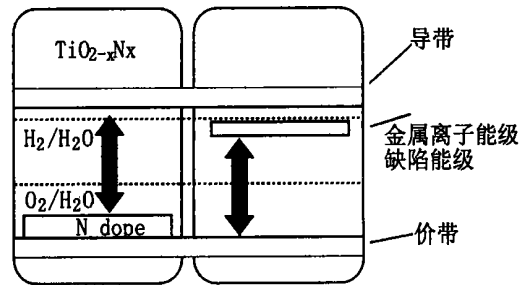


图 7 参带结构示意图

Fig. 7 Diagram of energy band structure

图 7 为氮掺杂氧化钛的能带图,图中还比较了金属离子掺杂和还原型的情况.由图看出,就 TiO_{2-x}N_x 而言,在价带顶部产生由 N 引起的能级,禁带变窄;而在金属掺杂和还原型的情况下,在导带底部形成由金属离子和氧缺陷产生的新能级,虽然带隙变窄,但带隙变窄的情况不同,因此,

氧化还原反应也不同。

N 掺杂氧化钛 (TiO_2-xN_x) 薄膜采用 RF 磁控溅射法制作,在 N (质量分数为 40%) 和 Ar 的混合气体中溅射 TiO_2 靶,在玻璃上沉积厚度为 300 nm 的膜,将此膜在 N_2 气中在 550 °C 下热处理 4 h,使之晶化而得到黄色的透明膜。根据 X 射线衍射分析,膜中具有锐钛矿和金红石的结晶相。比较样品是在 O (质量分数为 20%) 和 Ar 气氛中溅射制得的 TiO_2 膜经在 O_2 中在 550 °C 下热处理 4 h 制作得

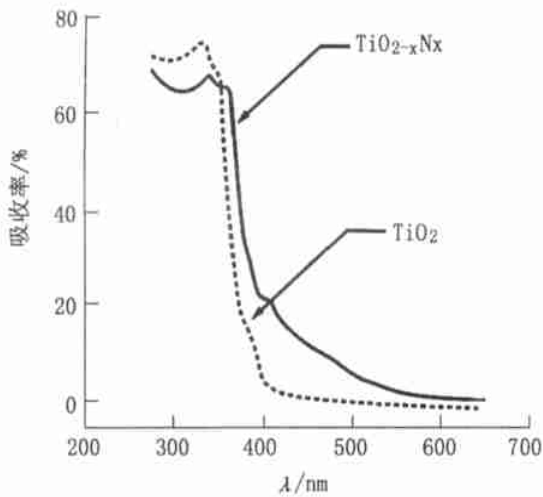


图 8 TiO_2-xN_x 和 TiO_2 薄膜的光吸收谱

Fig. 8 Absorption spectrum of TiO_2-xN_x and TiO_2 film

3.4 纳米 TiO_2 表面光敏化 光敏化是延伸激发波长的一个途径。表面光敏化,是将光活性化合物通过化学吸附或物理吸附于催化剂表面,使之吸收向长波方向移动,从而扩大吸收波长范围,增加光催化反应效率。这一过程称为催化剂的表面敏化作用。

当光敏化剂在可见光下有较大的激发因子及活性物质激发态的电势比半导体导带电势更负时,就有可能使激发电子输运到半导体材料的导带,从而扩大半导体激发波长范围,使更多的太阳光得到利用^[14]。光敏化过程的反应机理可能是:当光照射时,敏化剂发生电子激发跃迁,失去电子被氧化,光生电子与氧形成 O_2^- 成为还原活性中心,使有机物部分还原,如 CCl_4 ;敏化剂在失去电子后与染料分子复合,而正电荷转换到染料分子上,敏化剂恢复原样^[13~15]。由此可见,光敏化改性主要是增加了氧化还原反应的还原活性中心,氧化活性并未增

到的。2 种膜的吸收谱如图 8 所示。由图可知, TiO_2-xN_x 薄膜可吸收 TiO_2 膜不能吸收的 400

520 nm 的可见光。这是 N 掺杂形成新能级的 TiO_2-xN_x 特有的特性,与还原性氧化钛的不同。两者的光催化分解情况如图 9 所示。由图看出, TiO_2-xN_x 薄膜在紫外光照射下与 TiO_2 薄膜具有同等的特性,且在 400 ~ 520 nm 的可见光区域也显示高的光催化活性。

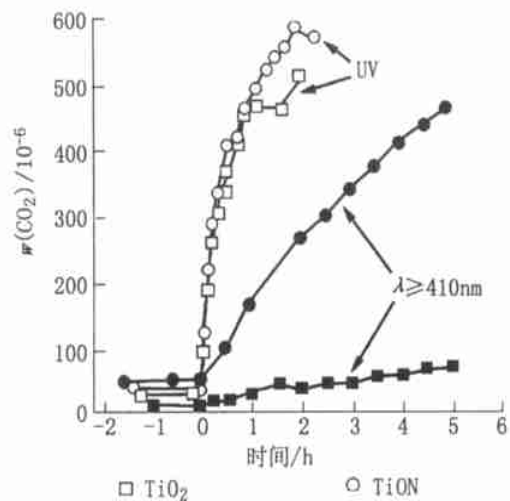


图 9 乙醛分解特性

Fig. 9 Degradation property of ethanal

强。因此,该技术只能用于还原降解部分有机物,如 CCl_4 及含 N 有机物等。

4 新型可见光响应光催化剂

一些学者,根据氧化物超导体等研究中培育出的晶体物理学的材料设计和技术,进行了以开发可在可见光下工作的全新的光催化剂为目标的研究。其基本的设计思想是控制晶体结构和电子态,其着眼点不仅仅是减小禁带宽度的大小,而是把焦点放在光催化反应的“光”上。因光作用产生的载流子的激发跃迁也与晶格振动、自旋状态密切相关。即必须考虑电荷—自旋—晶格的强相关性,而且还要注意由非占有态的 d 轨道与 O_{2p} 轨道杂化产生的载流子的局域化。在这样的前提下,经过探索研究,最近出现了成功地开发出了一些新型可见光光催化剂的报道,其代表有叶金花等人^[16]开发出的 In-MO_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$) 系光催化剂等。

4.1 InMO_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$) 系 叶金花等人采用固相反应合成的方法制作出了 InMO_4 ($T, M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{V}$) 可见光响应光催化剂. 其制备工艺是:以化学计量比称量高纯的试剂 In_2O_3 和 M_2O_5 , 经充分混合后, 放入三氧化二铝坩埚内, 在空气中常压下

在电炉中烧结. 对于 InVO_4 , 在 800°C 下烧结 12 h, 而对于 InTaO_4 和 InNbO_4 , 在 900°C 下烧结 12 h 后, 经粉碎、造粒, 再在 1100°C 下烧结 24 h. 对样品测得的晶格常数、带隙、比表面积等数值列于表 2.

表 2 InMO_4 的特性比较

Tab. 2 Comparison for InMO_4 property

化合物	空间群	晶格常数				禁带宽度 / eV	比表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
		a/ nm	b/ nm	c/ nm	β / ($^\circ$)		
InTaO_4	P_2/a	0.515 52(1)	0.577 51(1)	0.482 64(1)	91.373(1)	2.6	1.35
InNbO_4	P_2/a	0.514 40(8)	0.577 09(6)	0.483 55(6)	91.13(1)	2.5	1.42
InVO_4	Cmcm	0.575 42(1)	0.852 29	0.657 97(1)		1.9	0.99

图 10 给出了这些新型光催化剂的吸收谱. 为便于比较, 同时还给出了 TiO_2 的吸收谱. 由图 10 可知, TiO_2 的吸收边在 400 nm 附近, 而 InTaO_4 和 InNbO_4 直到 500 nm 附近都有吸收, 相当于带隙为 2.6 eV 和 2.5 eV. 对于 InVO_4 可见光响应更是大幅度地扩大, 对 650 nm 以上的光也显示吸收. 带隙约为 1.9 eV. 过渡金属从 5 d 移向 4 d, 进而移向 3 d, 有带隙变窄, 吸收范围扩大的倾向.

关于光催化剂的活性, 通过评价测定分解水而得到的氢和氧表征. 图 11 给出了这些光催化剂分

解水产生氢, 氢的产生量对波长的依赖关系, 与图 10 所示的这些光催化剂的吸收谱有非常好的对应形状. 由图 11 可见, 对于 InVO_4 , 即使在 600 nm 下也产生氢, 这恐怕是至今报道的氧化物半导体光催化剂中显示活性范围最宽的光催化剂.

4.2 氮氧化物、氮化物系 日本东京工业大学原亨弘和堂免一成等人^[17]在分析了光催化剂光分解水及现有的氧化物系光催化剂的能带结构及作用机制后认为, 金属-氮键合的化合物氮氧化物、氮化物作为可见光催化剂是可能的.

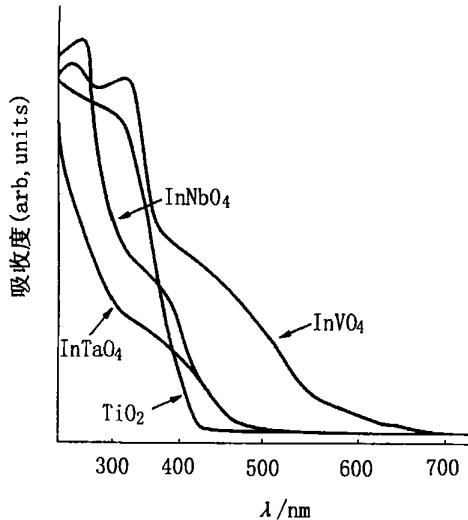


图 10 InMO_4 和 TiO_2 光催化剂的吸收谱
Fig. 10 Absorption spectrum of InMO_4 and TiO_2

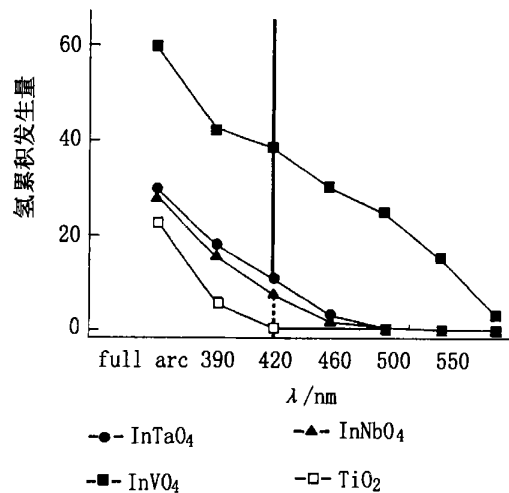


图 11 InMO_4 和 TiO_2 光催化剂的氢产生量的波长依赖关系
Fig. 11 Dependency relationship between wavelength and hydrogen produced by InMO_4 and TiO_2

催化剂量 0.5 g, 担持质量分数 w 为 0.1% 的 Pt 助催化剂, 溶液: 200 mL 纯水 + 50 mL 乙醇, 纵轴为经 10 h 的累积量

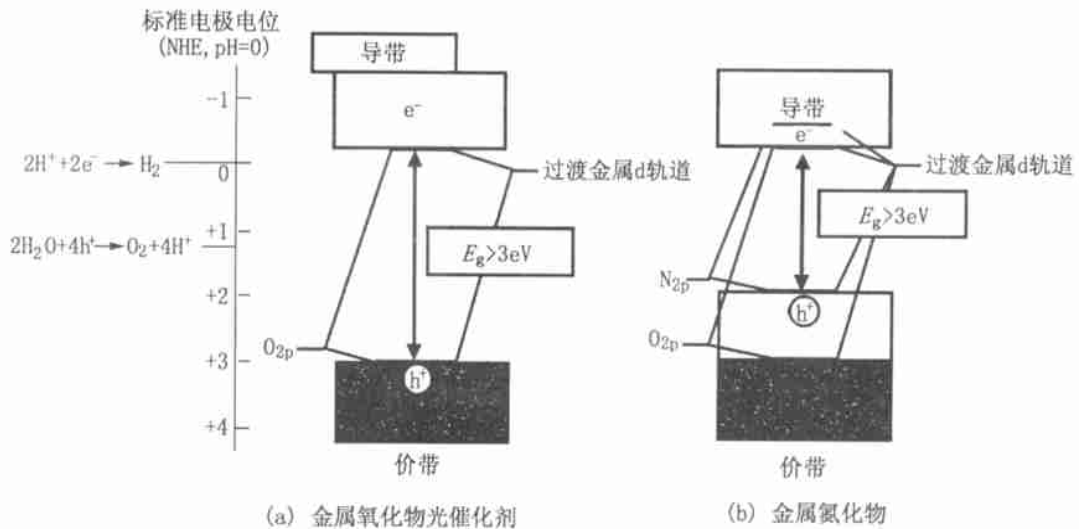


图 12 金属氧化物和金属-氮键合的化合物的能带结构及水的氧化还原电位

Fig. 12 Energy band structure and watery oxidation-reduction potential of metal oxide and metal-nitrogen linkage compound

图 12 给出了金属氧化物和金属氮化物的能带结构及水的氧化还原电位. 就已知的光催化剂的能带结构而言, 金属氧化的价带主要由 O_{2p} 轨道构成, 所以价带顶远较水的还原电位正, 约为 3 V (VS, NHE) 左右. 另一方面, 为使光还原 H^+ , 导带必须低于 0 V. 所以可使水完全分解的金属氧化物的价带与导带的差, 即禁带 E_g 必然大于 3 eV. 而根据泛函密度法计算: 一些金属-氮键合的化合物 (如 $TaON$, Ta_3N_5 , $LaTiO_2N$ 等) 其价带顶主要由能级处于比 O_{2p} 高的 N_{2p} 构成 (见图 12 (b)), 所以带隙发生收缩, 从而有可能作为可见光响应的光催化剂. 这些材料的吸收光谱如图 13 所示. 它们对可见光都有吸收, 最长的吸收波长达到 500 ~ 600 nm. Ta_3N_5 , $TaON$, $LaTiO_2N$ 带隙分别为 2.1, 2.5, 2.1 eV.

上述材料的光催化活性, 原亨弘等人也作了研

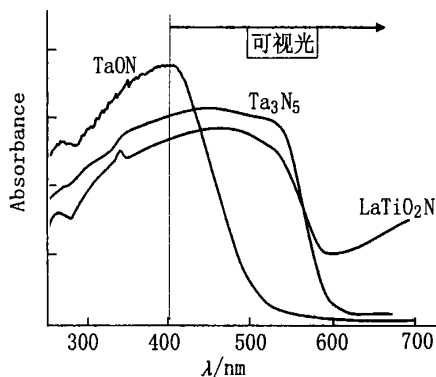
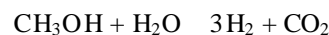


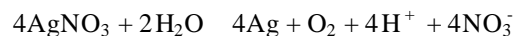
图 13 Ta_3N_5 , $TaON$, $LaTiO_2N$ 的吸收光谱

Fig. 13 Absorption spectra of Ta_3N_5 , $TaON$ and $LaTiO_2N$

究. 首先判断上述材料是否具有分解水的光催化势垒. 其方法比较简单, 即研究在存在电子施主或电子受主牺牲剂的情况下, H^+ 的还原或水的氧化反应. 首先将光催化剂分散在使作为电子供给牺牲剂的甲醇溶解的水溶液中, 研究光照的情况. 光催化剂的导带处于比 H^+ 的还原电位低的位置, 所以激发电子使 H^+ 还原为 H_2 . 另一方面, 空穴使甲醇氧化, 整个反应为:



从而生成 H_2 . 对于诸如溶解有 $AgNO_3$ 之类的电子受主牺牲剂的水溶液的情况, 光催化剂的价带比水的氧化电位正, 所以光照产生的激发电子使 Ag^+ 还原, 空穴使 H_2O 氧化为 O_2 . 整个反应为:



可以说上述 $TaON$, Ta_3N_5 , $LaTiO_2N$ 都具有可利用光分解水的光催化势垒, 这是必要条件. 也就是说产生这 2 个反应的全部材料不一定都可以分解水, 但对于所有用于光解水的光催化剂, 都产生上述 2 个反应.

原亨弘等人测量了在可见光 (> 420 nm) 照射下 Ta_3N_5 , $TaON$, $LaTiO_2N$ 生成 H_2 或 O_2 的量, 结果汇集于表 2.

在甲醇存在下生成 H_2 , 在 $AgNO_3$ 存在下生成 O_2 . 在这些反应中没有观察到上述光催化剂的结构变化, 说明是稳定的. 因此可作为水的可见光分解光催化剂. 然而由表看出, 生成氢的量子效率均未达到 0.2%, 因而 H_2 的生成活性小; 但氧的生成效率高达 30%, 故可高效地使水氧化.

表2 各种样品生成氢和氧的情况($>420\text{ nm}$)

Tab.2 Hydrogen and oxygen produced by different sample

试样	生成速度/ $(\mu\text{mol h}^{-1})$		量子效率/ %	
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
Ta ₃ N ₅	10	420	0.06	10
TaON	20	600	0.10	30
LaTiO ₂ N	25	40	0.15	1

5 结 语

虽然人们对以 TiO₂ 为代表的光催化剂进行了许多研究,但无论是基础或应用都还有许多问题尚待解决和深入.本文只是介绍了光催化剂可见光化的一个侧面.而对应状况,基础研究(如光催化机理、各类材料的结构、能带等)、有关光催化特性的表征与评价等均未涉及,限于篇幅容后再介绍.

光催化剂是一涉及物理、化学、生物、工程等学科的交叉学科领域,多学科研究人员的交叉结合是必要的,将有利于促进、推动该学科领域的发展.

参考文献:

- [1] WANG R, HASHIMOTO K, FUJISHIMA A, et al. Light induced amphiphilic surface [J]. Nature, 1997, 388:431—432.
- [2] 桥本和仁.酸化チタン光触媒の基础研究最前线[J].工业材料,1999,47(6):21—24.
- [3] 酒谷能彰,奥迫显仙,小池宏信,等.可视光应答型光催化粉末「TPS」[J].コーティング剤「TSS」.纤维「TFS」の開発,工业材料,2002,50(7):41—43.
- [4] 王凌,高濂,宋哲.纳米 TiO₂ 的光学特性和烧结行为[J].无机材料学报,1999,14(1):170—174.
- [5] 藤崎昭.光触媒のこれから[J].机能材料,2002,21(8):47—53.
- [6] AUGUSTYNSKI. Characteriyation of electrodeposited TiO₂ films[J].J Electrochim Acta,1993,38:43—47.
- [7] SCALAFANI A, HERMANN J M. Comparison of the photoelectronic and photocatalytic actiities of various anatase and rutile forms of titania in pure liguid organic phases and in aqueous solutions[J].J Phys Chem,1996,100:13 655—13 661.
- [8] 立间澈,久保若奈.非接触酸化反応と触媒 リソゲラフイー法[J].工业材料,2002,50(7):69—72.
- [9] 藤崎昭.光触媒开发の最新动向[J].工业材料,2002,50(7):19—21.
- [10] 重里有三,栗木科.スパツタ法による高活性酸化チタン光触媒の成膜[J].工业材料,2001,49(7):49—53.
- [11] 杉原慎一,井原辰彦.酸素欠陥型の可视光应答型酸化チタン光触媒[J].工业材料,2002,50(7):33—35.
- [12] 大脇健史,森川健志,青木恒勇,等.多贺康训 窒素ド- プ可视光应答型光触媒[J].工业材料,2002,50(7):36—39.
- [13] LINSEBIGLER A, RUSU C. Absence of platinum enhancement of a photoreaction on TiO₂ - CO Photoxidation on Pt/ TiO₂ (110) [J].J Am Chem Socs,1996,118:5 284—5 289.
- [14] VINODGOPAL K, DARREL E, WYNKOO P, et al. Environmental photochemistry on semiconductor surface: photosensitized degradation of a textile ayo dye, acid orange 7 on TiO₂ particles using visible light [J]. Environ Sci Technol,1996,30:1 660—1 666.
- [15] SAMUEL T, CHEURY C. Visible photosensitiation of TiO₂ - Photodegradation of CCl₄ in aqueous medium [J].Chemosphere,1998,36(11):2 461—2 473.
- [16] 叶金花,邹志刚. InMO₄ 系可视光应答型光触媒の研究开展[J].工业材料,2002,50(7):44—47.
- [17] 原亨和,堂免一成.オキシナイトライド・ナイトライド—新しい可视光应答型光触媒[J].机能材料,2002,22(3):25—30.

Progress on visible-lighted photocatalyst

WU Xing-hui, ZHAO Jing-chang, LIU Qing-ju

(Department of Material Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: Photocatalyst has a spacious application prospect because it can be used to turn light energy into chemical energy, manufacture hydrogen by decomposing water and reduce or oxidize pollutant into innocuous substance. But it has not been applied far and wide for it is unable to utilize sun-light efficiently. Therefore, the research on the visible-lighted of photocatalyst has been one of the most important issues. The functional scheme, the present state and the research results in the filed of photocatalyst are introduced systematically in this paper.

Key words: photocatalysis; visible-lighted; modification