

非金属掺杂的第二代二氧化钛光催化剂研究进展

彭峰, 黄垒, 陈水辉

(华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640)

摘要: 寻求廉价、环境友好并具有可见光光催化活性的第二代光催化剂将是光催化发展进一步走向实用化的关键。氮掺杂的 TiO₂ 是新发现的具有可见光光催化活性的复合光催化剂, 非金属掺杂可以使复合物的复合禁带宽度小于 TiO₂ 的禁带宽度, 从而使 TiO₂ 的吸收边向可见光移动。对 TiO₂ 的氮、碳、硫、卤素掺杂国内外研究现状进行了系统评述, 分析了提高 TiO₂ 可见光活性的原因, 指出非金属元素特别是氮元素的阴离子掺杂是在不降低紫外光催化活性的基础上实现可见光响应的较好方法。

关键词: 二氧化钛; 光催化剂; 可见光; 非金属掺杂

中图分类号: TB34; O64

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)02-0018-05

Research advances in the second generation of visible-light photocatalysts of nonmetal-doped TiO₂

PENG Feng, HUANG Lei, CHEN Shui-hui

(School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The development of low-cost, environment-friendly second generation of photocatalyst with a high activity under visible light irradiation is a vital trend for the further practicability of photocatalysis. Titanium dioxide doped with nitrogen is a novel second generation of photocatalyst with visible light photocatalytic activity, the width of forbidden band of composite photocatalysts doped with nonmetal is less than that of TiO₂, which makes the absorption of TiO₂ move toward visible light. The research progress in visible-light photocatalysis of titanium dioxide doped with nitrogen, carbon, sulfur and halogen was reviewed, and the factors improving the visible light photocatalytic activity are analyzed. The anion doping using nonmetal, especially nitrogen, is thought as a promising method to realize the response of TiO₂ to visible light on the basis of maintaining violet light photocatalytic activity.

Key words: titanium dioxide; photocatalyst; visible-light; nonmetal doping

自从 1972 年日本东京大学 (Tokyo University) Fujishima 教授等发现 TiO₂ 单晶电极在光的作用下可分解水以来^[1], 光催化反应在环境治理和能源开发方面得到了普遍关注, 光催化材料的研究开发成为目前国内外研究的热点^[2-4]。但是现在报道的催化材料大多光催化效率低, 带隙较宽, 只能在紫外区显示光化学活性。因此为了有效地利用太阳光, 研究在可见光下具有高光催化活性的催化材料非常有意义, 寻求廉价、环境友好并具有高性能的可见光光催化材料将是光催化发展进一步走向实用化的必然趋势。人们普遍把以 TiO₂ 和 ZnO 为代表的需要紫外光激发才具有光催化活性的材料称为“第一代光催化剂”, 对于新型的可见光激发下具有高催化活性的材料称为“第二代光催化剂”。目前, 第二代 TiO₂ 光催化剂的研究国内刚有苗头, 但国外近年发展非

常迅速, 已成为光催化研究的热点。非金属掺杂给可见光光催化剂的开发带来了曙光, 本文对 TiO₂ 的氮、碳、硫、卤素掺杂的国内外研究现状进行了系统评述。

1 氮掺杂

早在 1986 年 Sato 等^[5]就发现氮的引入可使二氧化钛具有可见光活性, 但是十几年来一直没有引起人们的重视。2001 年 Asahi 等^[6]报道了一种在可见光 (波长 $\lambda < 500$ nm) 下具有很高光催化活性和超亲水性的 TiO_{2-x}N_x ($x = 0.75\%$) 粉末和薄膜光催化剂, 氮取代少量的晶格氧可以使二氧化钛的带隙变窄, 并在不降低紫外光活性的同时实现可见光光催化响应, 拉开了氮掺杂乃至非金属掺杂光催化剂的序幕。

收稿日期: 2005-10-19; 修回日期: 2005-12-25

基金项目: 广东省自然科学基金 (No. 05006553) 和广东省科技计划项目 (No. 2005A10702002) 资助

作者简介: 彭峰 (1968-), 男, 博士, 教授, 从事纳米材料与催化方面的研究, 020-88375816, cefpeng@scut.edu.cn。

Asahi 等发现,氮掺杂的可见光催化剂的性质与以往金属离子或者金属氧化物掺杂时的性质显著不同,在降解和矿化小分子乙醛的实验中,和单纯的 TiO_2 相比, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 在紫外光下具有同样的光活性,且在可见光($\lambda > 436 \text{ nm}$)下具有明显的可见光活性,能迅速分解矿化乙醛分子,而单纯的 TiO_2 在可见光激发下没有任何光活性。这一发现是通过对 C、N、F、P、S 等元素取代掺杂锐钛矿型 TiO_2 晶体中的氧原子所具有的态密度(DOSs)进行理论计算得到的。结果表明,氮取代最有效,只有氮掺杂形成的内部带隙状态足够靠近 TiO_2 的导带而产生电子耦合,这样可以防止电子复合,这是因为氮的 2p 轨道空位状态与氧的 2p 轨道电子能量状态杂化引起了 TiO_2 晶格间的带隙能降低。另外,Asahi 等提出了元素掺杂可以产生可见光光催化活性的 3 个条件:①掺杂能够在 TiO_2 的带隙间产生一个能吸收可见光的带隙状态;②导带能级最小值(CBM),包括次级的杂质能态,应该和 TiO_2 的导带能级最低值相同或者比水的还原能级($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$)要高,以保证光催化循环的还原活性;③带隙状态应该和 TiO_2 的能带状态充分重叠,以保证光生载流子在其生命周期内能通过 TiO_2 介质传输到表面活性位进行光催化反应。根据这一开创性的工作和理论,人们兴起了研究非金属掺杂光催化的热潮。目前,对氮掺杂方法的研究主要是根据不同的氮源和钛源(或者其他过渡金属)来设计不同反应,主要有气-固相反应、固相反应、液相反应、高温喷雾分解反应等。

Irie 等^[7]采用在氨气流中煅烧锐钛矿型 TiO_2 粉末的方法制备了 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ($x < 0.02$) 粉体。结果表明,所得的样品均为锐钛矿结构,没发现有 TiN 存在,其吸收光谱红移到可见光区。样品的 X 射线衍射(XRD)光谱和 X 射线光电子能谱(XPS)表明:氮取代了氧晶格中的部分氧原子位,在价带上方形成一个独立的窄的 N_{2p} 能带,这个窄的 N_{2p} 能带对可见光具有敏化效应。在可见光激发下,量子产率随 x 增大而降低,这是因为随着 x 值的增大,氧空穴增多,从而促进了电子与空穴的重新复合,降低了量子产率。

Diwald 等^[8]于 870 K 下,在 NH_3 气氛下处理金红石型 TiO_2 (110),得到氮掺杂的 TiO_2 。其吸收光谱表明,该催化剂在能量为 2.4 ~ 3.0 eV 的光子照射下显示光催化活性,这表明氮掺杂改变了固体的电子结构。他们认为, NH_3 在 TiO_2 表面发生热分解反应并产生分子氢,氮以间隙氮的形式存在于晶体的

间隙位,这种形式的氮可能与分子氢发生化学键合,氮和氢的共掺杂效应能够提高氮掺杂的 TiO_2 的光催化活性,使其在可见光下发生光催化响应。如果氮以氮化物的形式掺入,则在低于金红石相 TiO_2 带隙能(3.0 eV)的光子照射下,催化剂没有光催化活性。另外,Diwald 等^[9]用 N_2 与 Ar 体积比为 4:1 的混合气在室温、3 kV 的加速电压下溅射 TiO_2 单晶,然后在 900 K、超高真空下对所得的晶体焙烧 3 ~ 5 h,制得氮掺杂的 TiO_2 。XPS 图谱表明,在 TiO_2 表面不存在氮原子,氮原子主要分布在 TiO_2 表面以下的 20 nm 以内,在 9 nm 处氮的摩尔分数达到最大值(1.2 ± 0.5)%。与未掺杂氮的 TiO_2 相比,掺杂氮的 TiO_2 的 O_2 光脱附作用曲线发生了蓝移,这是由于导带电子部分充满,导致间接的光诱导过程向高于带隙能级的方向移动。Gole 等^[10]认为,如果直接在含氮的气氛中加热 TiO_2 ,一方面会导致 TiO_2 晶粒尺寸增大,另一方面氮元素很难掺入 TiO_2 ,所以他们先制备 TiO_2 胶体,然后用胺盐与 TiO_2 胶体反应,最后在真空下干燥制得 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 。

2 碳掺杂

虽然 Asahi 根据电子密度函数理论预测碳掺杂不可能产生可见光光催化活性,原因是掺杂的新态带隙不匹配^[6],然而最近 Khan 等^[11]通过控制 Ti 金属在天然气火焰上燃烧热解获得化学改性的 n- TiO_2 ,并实现了 TiO_2 的碳掺杂,显著提高了可见光应答特性,其吸收边红移至 535 nm,带隙能减小至 2.32 eV。光分解水实验结果表明,该催化剂的最大光化学转化效率(光能转化为化学能的效率)达到 8.35%,而在相同条件下 n- TiO_2 的最大光化学转化效率仅为 1.08%,效率提高了近 8 倍。而且该催化剂经 6 个月同样条件(40 mW/cm^2 的氙灯照射)下的测试仍然维持相同的光化学转化效率,可见,该催化剂具有稳定的可见光响应光催化性能。实践表明,良好的光解水光催化电极需具备以下 4 个基本条件:①稳定性高;②价格低廉;③导带能级最低值应高于 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 能级;④能够尽量多地吸收太阳光谱。而该催化剂已经达到了该要求,因此具有一定的应用前景。

Khan 的这一发现为光催化的非金属掺杂可见光响应研究提供了一条新途径。Irie 等^[12]通过加热氧化 TiC 粉末的方法制备了碳掺杂的锐钛矿型 TiO_2 粉末,该催化剂在可见光(波长为 400 ~ 530 nm)激发下可降解 2-丙醇水溶液,量子产率为 0.2%。他们

认为量子产率低的原因有 2 个:①碳的掺杂使 TiO_2 的带隙变窄,价带的较高能级向上移动,使得其氧化能力降低,而氮掺杂的 TiO_2 中不发生带隙变窄现象;②在碳掺杂的 TiO_2 中,碳的取代量(0.32%)不适中,不能产生较高的光催化活性。

Sakthivel 等^[13]以 TiCl_4 和氢氧化四丁基铵为原料,通过水解、陈化、在 550°C 下焙烧处理得到 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$,其在降解水杨酸和 4-氯苯酚的可见光光催化反应中显示了良好的光催化活性。Nagaveni 等^[14]以 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱体,采用溶液-燃烧法制备了锐钛矿型 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 纳米晶光催化剂,其在紫外光与可见光下降解亚甲基蓝和丙醇的活性高于 P-25。这是因为:一方面该法制备的催化剂在光催化过程中产生了大量的表面羟基;另一方面碳原子取代 TiO_2 中的氧原子, $\text{C}^{4-}(2\text{p})$ 的结合能(3~4 eV)比 $\text{O}^{2-}(2\text{p})$ 的结合能(6~7 eV)要低,因此 $\text{C}^{4-}(2\text{p})$ 价带位于 $\text{O}^{2-}(2\text{p})$ 价带的上方,所以光子激发可以从 $\text{C}^{4-}(2\text{p})$ 价带到 Ti 导带,使带隙能量减小,从而使 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 具有可见光活性,并提高了其紫外光光催化性能。最近,Xie 等^[15]以含 K 锐钛矿型 TiO_2 为前驱体、环己胺气体为碳源,利用程序升温炭化法制备了高比表面的碳掺杂光催化剂。在人造太阳光的照射下对气相苯的光催化降解实验表明,其光催化活性远高于纯 TiO_2 的活性。产生可见光活性的原因是氧空位的形成使得在 TiO_2 的价带和导带之间生成了 Ti^{3+} 。另外,K 和含碳物种共存于催化剂中有利于碳掺杂的 TiO_2 中 Ti^{3+} 和氧空位稳定性的提高。

3 硫掺杂

2002 年以来,有关非金属硫在 TiO_2 中掺杂的研究也引起人们极大的关注。Ohno 等^[16]认为,硫虽然不可能像 Asahi 所预言的产生置换氧的可能性,但可能产生置换晶格金属离子 Ti^{4+} 而形成阳离子(催化剂的 XPS 表征表明, $\text{S}_{2\text{p}3}$ 的键合能为 170 eV,表明是 S^{6+})掺杂。Ohno 选择亚甲基蓝作为被降解物,用硫掺杂的 TiO_2 进行了可见光($\lambda > 440 \text{ nm}$)光催化降解实验,发现其具有显著的可见光光催化活性。Ohno 的实验结果明显和 Asahi 的氮掺杂结果不同,硫掺杂的 TiO_2 与单纯的 TiO_2 相比紫外光光催化活性显著降低,而且 Ohno 没给出降解无色小分子乙醛的结果,亚甲基蓝不可避免地存在染料敏化现象。

分析表明,不论金属掺杂还是非金属掺杂,只要属于阳离子掺杂便有可能导致紫外光活性降低,而

阴离子掺杂则不会降低紫外光光催化活性。Umebayashi 等^[17-18]以 TiS_2 为前驱体,在空气中煅烧 TiO_2 生成了硫掺杂的锐钛矿型 TiO_2 。XPS 谱图表明,硫原子置换了 TiO_2 中的晶格氧(XPS 中的 $\text{S}_{2\text{p}}$ 的键合能 161 为 eV),表现为 S^{2-} 掺杂。氩离子刻蚀进一步证明该催化剂的表面和体相均产生了 TiS_2 掺杂态,同样用亚甲基蓝的降解作为模型反应,发现其不但保持了紫外光光催化活性,而且在可见光下显示出很高的活性。Umebayashi 等^[17]发现,在 300°C 下加热时得到的是锐钛矿型 TiO_2 和 TiS_2 的混合物,在 600°C 加热时得到锐钛矿型多晶 TiO_2 粉末。XRD 谱图显示,在 600°C 下 TiS_2 转化为锐钛矿型 TiO_2 ,剩余的硫原子占据了 TiO_2 晶格中的氧原子位,形成 Ti-S 键,硫的掺杂使 TiO_2 的吸收边向低能方向移动。通过第一原理计算表明,在硫掺杂的 TiO_2 中, $\text{S}_{3\text{p}}$ 态发生了一定的离域,与 $\text{O}_{2\text{p}}$ 和 $\text{Ti}_{3\text{p}}$ 共同参与了价带的形成, $\text{S}_{3\text{p}}$ 态与价带的混合使价带本身的宽度增加,因此导致带隙能量的降低。计算所得的 $\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$ 的带隙能量比纯 TiO_2 的带隙能量要小 0.9 eV,进而证明了硫掺杂使 TiO_2 的带隙变窄。

Ohno 及其团队^[16,19-21]在 TiO_2 的硫掺杂上做了相当多的工作,他们用异丙醇钛和硫脲为前驱体先后合成了取代 Ti 原子的 S^{6+} 阳离子^[16]和 S^{4+} 阳离子^[19]。用 S^{6+} 阳离子掺杂的 TiO_2 和 P-25 TiO_2 对亚甲基蓝降解的对比实验表明,在紫外光激发下 S^{6+} 掺杂的 TiO_2 的光催化活性略低于 P-25 TiO_2 ,而在可见光($\lambda > 440 \text{ nm}$)激发下只有 S^{6+} 掺杂的 TiO_2 具有光催化活性^[13]。而用 S^{4+} 阳离子掺杂的 TiO_2 和 P-25 TiO_2 对亚甲基蓝或丙醇降解的对比实验表明,在 $\lambda < 400 \text{ nm}$ 时前者的光催化活性略小于后者,而在 $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ 时前者远大于后者^[19-20]。

4 卤素掺杂

目前,卤素掺杂主要是氟的掺杂。Wang 等^[22-26]采用机械化学反应法合成了氟掺杂的 $\text{SrTiO}_{3-x}\text{F}_x$ 粉体,并对其光催化性能及反应机制进行了详细研究。他们首先在 1100°C 下通过 SrCO_3 和 TiO_2 的固相反应合成 SrTiO_3 ,然后加入不同的氟源 [SrF_2 、 $(\text{CF}_2)_n$ 、 LiF] 进行机械化学反应,制得不同氟含量的 $\text{SrTiO}_{3-x}\text{F}_x$ 催化剂^[22,24]。结果表明,用 SrF_2 为氟源制得的光催化剂含氟量最大($x = 0.091$),为钙钛矿型晶体,在可见光激发下活性最高,在可见光($\lambda > 510 \text{ nm}$)下对 NO 的降解率可达

60%以上^[25]。在 $\lambda > 510 \text{ nm}$ 和 $\lambda > 400 \text{ nm}$ 的光照条件下, $\text{SrTiO}_3-x\text{F}_x$ 活性分别是 SrTiO_3 的2倍和3倍^[22],他们认为,氟掺杂浓度比较高归因于氟离子半径(0.133 nm)和氧离子半径(0.140 nm)非常接近。而氟掺杂引起较高的可见光光催化活性的原因除了导致 SrTiO_3 半导体的带隙变窄以外,还有如下3个方面原因:① Ti^{3+} 和由氟掺杂产生的阴离子空位导致较高的可见光活性;②氟的掺杂增加了有效电子的活性;③ $\text{SrTiO}_3-x\text{F}_x$ 催化剂具有小粒径和高比表面^[24,26]。

Yu等^[27]采用四异丙醇钛作为Ti前驱体,在 $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中水解制得具有较高光催化活性的锐钛矿和板钛矿相氟掺杂 TiO_2 纳米晶。结果表明,氟掺杂提高了锐钛矿 TiO_2 的结晶度,而且 F^- 含量的升高不仅可以抑制板钛矿 TiO_2 的形成,而且能阻止锐钛矿 TiO_2 向金红石相转变。另外, Ti^{3+} 的存在导致能带隙变窄,紫外-可见光谱发生很大的红移,在该法制备的氟掺杂 TiO_2 中,XPS谱表明主要含有钛、氧、氟3种元素和痕量的碳元素,Ti/O/F原子比为1:2.13:0.06,碳是由前驱体的残余碳产生的^[27]。Zhang等^[28]以 H_2TiF_6 为前驱体用喷雾高温分解法(SP)制备了具有粗糙表面形态和强表面酸度的氟掺杂 TiO_2 球形颗粒。XPS表明,氟摩尔分数与反应温度有关,其波动范围为2.76%~9.40%。当反应温度为1173 K时,其在紫外光和可见光下降解气相乙醛均表现出最高的活性,其活性高于P-25 TiO_2 的活性。他们认为高活性是由以下因素引起的:表面酸度的加强,生成的氧空位、活性位增多,而不是体相带隙的窄化(或者吸收光谱的红移)。对于这一氧空位效应,Li等^[29]进行了进一步研究,结果表明,氟掺杂的 TiO_2 对乙醛及三氯乙烯的可见光光催化活性均很强;然而,紫外-可见光谱表明,氟掺杂并没有使 TiO_2 体相光谱发生明显的红移,但是,激发光谱(PL)表明,氟掺杂形成了2种氧空位(F 和 F^- 中心),因此可以认为氟掺杂主要是通过形成氧空位来提高其可见光活性的。Yamaki等^[30]采用离子植入法制备了氟掺杂的 TiO_2 ,XPS光谱表明,氟掺杂取代了 TiO_2 晶格中的氧原子,使晶体产生空穴型缺陷。在焙烧过程中,随着温度的升高空穴向表面移动,同时掺杂的氟原子向表面扩散,得到的掺杂相表现出新的氟浓度梯度,即氟浓度随着表面深度的减小而增大。当温度达到1200℃时,所有的空穴缺陷被除去。氟的掺杂引起了 TiO_2 导带边缘电子结构的修

饰,导致有效带隙降低,从而实现可见光响应。

Luo等^[31]以 TiCl_4 为钛源,采用水热法在氢溴酸-乙醇的混合溶液体系中合成了溴、氯共掺杂的 TiO_2 ,通过控制氢溴酸的添加量提高酸强度,依次可以得到纯锐钛矿相、锐钛矿/金红石混合相、纯金红石相、金红石/板钛矿混合相及锐钛矿/金红石/板钛矿混合相的 TiO_2 。紫外-可见光谱表明,溴、氯共掺杂可以使 TiO_2 的带隙变窄,吸收边向低能方向移动,从而提高其在 Na_2CO_3 溶液中分解水的光催化能力。

5 结语

光催化技术是一项具有广泛应用前景的新型环保与能源技术,光催化剂的可见光化是光催化技术实现太阳能的充分利用而走向实用化的关键。虽然人们对以 TiO_2 为代表的光催化剂进行了许多研究,但无论是基础还是应用研究都还有许多问题尚待解决。目前报道的多种元素掺杂与复合半导体光催化剂都是基于提高光生电子-空穴的分离效率、抑制电子-空穴的重新结合来提高光催化剂本征量子效率的机理。对于这一类具有可见光活性的催化剂,国外提出了晶格缺陷理论来解释其光催化机理^[32]。该理论认为选择适当的元素掺杂在半导体中,可以在半导体带结构的价带与导带之间形成一个缺陷能量状态,缺陷能量状态可能靠近价带,也可能靠近导带。缺陷能量状态为光生电子提供了一个跳板,可以利用能量较低的可见光激发电子,使电子由价带分2步(如0.7 eV与2.5 eV)传输到导带,从而激发半导体的光吸收边向可见光移动。另外,缺陷能量状态也可以由半导体晶格缺陷或痕量杂质形成。虽然这类物质可以吸收可见光,但是由于受光腐蚀和电荷重新复合的影响,只有极少数保持可见光催化活性。目前国内外的研究表明,非金属掺杂实现半导体光催化剂的可见光化是研究的热点,而纵观各种已经发现的可见光响应催化剂,非金属元素特别是氮元素的阴离子掺杂是可以在不降低紫外光催化活性的基础上实现可见光响应的较好方法;而为了提高量子效率,最好的办法是利用非金属掺杂的能级交错耦合型复合半导体。光催化技术是一涉及物理、化学、数学、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] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photocatalysis of water at a

- semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5789): 37 - 38.
- [2] Wang R, Hashimoto K. Light induced amphiphilic surface[J]. Nature, 1997, 388(6641): 431 - 432.
- [3] 彭峰, 任艳群. 提高二氧化钛光催化性能的研究进展[J]. 现代化工, 2002, 22(10): 6 - 9.
- [4] 陈水辉, 彭峰, 王红娟. 具有可见光活性的光催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2004, 24(7): 20 - 23.
- [5] Sato S. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region[J]. Chem Phys Lett, 1986, 123(1/2): 126 - 128.
- [6] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269 - 271.
- [7] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders[J]. J Phys Chem B, 2003, 107(23): 5483 - 5486.
- [8] Diwald O, Thompson T L, Zubkov T, *et al.* Photochemical activity of nitrogen-doped rutile TiO₂ (111) in visible light[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(19): 6004 - 6008.
- [9] Diwald O, Thompson T L, Goralski E G, *et al.* The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO₂ rutile single crystals[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(1): 52 - 57.
- [10] Gole J L, Stout J D, Burda C. Highly efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x}N_x photocatalysts and their transformation at the nanoscale[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(4): 1230 - 1240.
- [11] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂ [J]. Science, 2002, 297(5590): 2243 - 2245.
- [12] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. Carbon-doped anatase TiO₂ powders as a visible-light sensitive photocatalyst[J]. Chem Lett, 2003, 32(8): 772 - 777.
- [13] Sakthivel S, Kisch H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide[J]. Angew Chem Int Edit, 2003, 42(40): 4908 - 4911.
- [14] Nagaveni K, Hegde M S, Ravishanker N, *et al.* Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity[J]. Langmuir, 2004, 20(7): 2900 - 2907.
- [15] Xie Y B, Yuan C W, Li X Z. Photocatalytic degradation of X-3B dye by visible light using lanthanide ion modified titanium dioxide hydrosol system[J]. Colloid Surface A, 2005, 252(1): 87 - 94.
- [16] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light[J]. Chem Lett, 2003, 32(4): 364 - 365.
- [17] Umabayashi T, Yamaki T, Itoh H, *et al.* Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping[J]. Appl Phys Lett, 2002, 81(3): 454 - 456.
- [18] Umabayashi T, Yamaki T, Tanaka S, *et al.* Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂ [J]. Chem Lett, 2003, 32(4): 330 - 331.
- [19] Ohno T, Akiyoshi M, Umabayashi T, *et al.* Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, 265(1): 115 - 121.
- [20] Ohno T. Preparation of visible light active S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities[J]. Water Sci Technol, 2004, 49(4): 159 - 163.
- [21] Bacsa R, Kiwi J, Ohno T, *et al.* Preparation, testing and characterization of doped TiO₂ active in the peroxidation of biomolecules under visible light[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(12): 5994 - 6003.
- [22] Wang J S, Yin S, Zhang Q W, *et al.* Mechanochemical synthesis of fluorine-doped SrTiO₃ and its photo-oxidation properties[J]. Chem Lett, 2003, 32(6): 540 - 541.
- [23] Liu H Y, Gao L. Synthesis and properties of CdSe-sensitized rutile TiO₂ nanocrystals as a visible light-responsive photocatalyst[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(4): 1020 - 1022.
- [24] Wang J S, Yin S, Zhang Q W, *et al.* Mechanochemical synthesis of Sr-TiO_{3-x}F_x with high visible light photocatalytic activities for nitrogen monoxide destruction[J]. Mater Chem, 2003, 13(9): 2348 - 2352.
- [25] Chen S L, Diao X G, Zhang J Y, *et al.* A study on photocatalysis of nitrogen-doped TiO₂ nanometer powders[J]. Rare Metal Mat, 2004, 33(1): 36 - 40.
- [26] Wang D F, Zou Z G, Ye J H. A novel series of photocatalysts M_{2.5}VMoO₃ (M = Mg, Zn) for O₂ evolution under visible light irradiation[J]. Catal Today, 2004, 93/94/95(1): 891 - 894.
- [27] Yu J C, Yu J G, Ho W K, *et al.* Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders[J]. Chem Mater, 2002, 14(9): 3808 - 3816.
- [28] Zhang J C, Li Q, Cao W L. Preparation of TiO₂-MoO₃ nano-composite photo-catalyst by supercritical fluid dry method[J]. J Environ Sci-China, 2005, 17(2): 350 - 352.
- [29] Li D, Haneda H, Hishita S, *et al.* Visible-light-driven nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants[J]. Mater Sci Eng B, 2005, 117(1): 67 - 75.
- [30] Yamaki T, Umabayashi T, Sumita T, *et al.* Fluorine-doping in titanium dioxide by ion implantation technique[J]. Nucl Instrum Meth B, 2003, 206: 254 - 258.
- [31] Luo H M, Takata T, Lee Y G, *et al.* Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping with bromine and chlorine[J]. Chem Mater, 2004, 16(5): 846 - 849.
- [32] Kisch H, Macyk W. Visible-light photocatalysis by modified titania[J]. ChemPhysChem, 2002, 3(5): 399 - 400. ■

2005 年《现代化工》增刊征订

《现代化工》编辑部已于 2005 年 7 月 30 日出版 1 期增刊。该期增刊共刊载论文 82 篇, 其中“专论与评述”栏目 3 篇、“技术进展”25 篇、“科研与开发”39 篇、“工艺与设备”10 篇和“知识介绍”5 篇, 总页码 299 页。售价 50 元/本(含邮费), 欲购请从速。《现代化工》订户 5 折优惠。

电话: 总机 010 - 64444025/4015, 分机 837 ~ 842 传真: 010 - 64437104 E-mail: mci@cheminfo.gov.cn

汇款请寄: 北京安外小关街 53 号《现代化工》编辑部(100029) 请注明: 2005 增刊