

# 具有可见光活性的光催化剂研究进展

陈水辉 彭峰 王红娟

(华南理工大学化学工程系, 广东 广州 510640)

**摘要:** 简述了可见光光催化机理, 该机理与紫外光光催化机理的不同之处在于其电荷传输与分离机制。综述了近年来具有可见光活性的光催化材料的研究进展。贵金属、过渡金属及其化合物的掺杂、染料光敏化、氮掺杂和在适当载体上的负载可使复合物的复合禁带宽度小于  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度, 从而使  $\text{TiO}_2$  的吸收带发生红移, 实现可见光响应, 其中, 氮掺杂  $\text{ZnO}$  或氮掺杂  $\text{TiO}_2$  及其复合半导体具有较好的可见光光催化活性, 另外一些氮氧化物、氮化物及许多钙钛矿型半导体可以作为可见光分解水的有效催化剂。

**关键词:** 光催化; 可见光; 催化剂; 光催化机理

中图分类号: TQ426; X701

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)07-0024-05

## Progress in research on visible-light photocatalysis

CHEN Shui-hui, PENG Feng, WANG Hong-juan

(Department of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The visible-light-induced photocatalytic mechanism is briefly stated. The mechanism is almost the same as that of the ultraviolet-light-induced photocatalysis except for its charge transmission and separation mechanism. The research progress of visible-light-induced photocatalytic materials is reviewed in the past few years. By the doping of noble metal, transition metal ion and their compounds, or nitrogen doping, or loading on proper carriers, the band gap energy of the composite will be less than that of titanium dioxide, which induces the red shift of the absorption edge to respond to visible light. Zinc oxide with nitrogen doping, titanium dioxide with nitrogen doping and their composite semiconductor photocatalysts are reported to be very reactive in visible light irradiation. In addition, some oxynitrides, nitrides and many perovskite semiconductors can act as effective catalysts in the visible-light decomposition of water.

**Key words:** photocatalysis; visible light; catalyst; photocatalysis mechanism

自从 1972 年日本东京大学 (University of Tokyo) 教授 Fujishima 和 Honda 发现  $\text{TiO}_2$  单晶电极在光的作用下不仅可分解水还可以分解其他物质以来<sup>[1]</sup>, 光催化反应在环境治理和能源开发方面得到了普遍的关注, 关于光催化材料的研究开发, 成为目前国内、外研究的热点<sup>[2-6]</sup>。但是现在报道的光催化大多效率低, 带隙较宽, 只能在紫外区显示光化学活性, 在太阳光谱中紫外光 (400 nm 以下) 不到 5%, 而波长为 400 ~ 750 nm 的可见光占到 43%。因此, 为了有效地利用太阳光, 研究在可见光下具有高效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。目前, 可见光光催化材料的研究国内刚刚起步<sup>[7-8]</sup>, 但国外近 3 年发展非常迅速, 正成为将来光催化研究的热点。笔者系统地总结了可见光光催化机理, 综述了各种具有可

见光活性的光催化剂。

## 1 可见光催化机理

有关紫外光照射半导体进行光催化反应的机理已有较为系统的报道, 而有关可见光响应光催化剂的光催化机理鲜有系统报道。目前所报道的可见光响应光催化剂有金属离子掺杂半导体光催化剂、复合半导体光催化剂、非金属掺杂光催化剂、光敏化催化剂等, 而单一的半导体一般不具有可见光响应光催化特性。紫外光的光催化机理是: 在紫外光照射下,  $\text{TiO}_2$  从价带激发出一个电子跃迁到导带, 空穴与电子便得到分离生成电子-空穴对, 电子-空穴对与扩散在催化剂表面的化合物发生氧化还原反应。可见光的光催化机理与传统的紫外光光催化机理大致相同, 不同的是其电荷传输与分离机制。

收稿日期: 2004-01-15; 修回日期: 2004-03-15

基金项目: 广东省“十五”规划重大专项资助项目 (2001A3040301)

作者简介: 陈水辉 (1980-), 男, 硕士生; 彭峰 (1968-), 男, 博士, 副教授, 主要从事纳米材料与催化研究, 通讯联系人, 020-88375816, cefpeng@scut.edu.cn。

### 1.1 光敏化催化剂可见光催化机理

在可见光照射下,单一的  $\text{TiO}_2$  不是有效的光催化剂,不过光敏化物质如染料的光敏化作用可以激发其光催化活性,敏化作用要求  $\text{TiO}_2$  对染料进行吸附。其电荷分离机制为:在可见光的照射下,染料化合物吸收光子形成激发单重态( $^1\text{dye}^*$ )或激发三重态( $^3\text{dye}^*$ ),激发态的染料分子能够向  $\text{TiO}_2$  导带注入一个电子而自身生成正碳自由基。注入导带的电子与吸附在  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{O}_2$  作用后形成  $\text{O}_2\cdot$ ,并进一步形成  $\text{HO}_2\cdot$  等活性氧自由基。这些活性物种进攻染料正碳自由基,形成羟基化产物,再经一系列氧化还原反应最终生成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等无机小分子。经染料激发得到的电子通过吸附通道传输到  $\text{TiO}_2$  的导带,这种情况是电子诱导光催化活性,并没有空穴存在。经证实,染料与金属复合物具有光敏化光电化学特性,但是,它们难以被应用到光催化降解反应中,因为它们本身也会被降解而使光催化剂失去活性,因此,光敏剂最好不能被光催化降解<sup>[9]</sup>。

### 1.2 元素掺杂与复合半导体可见光催化机理

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<sup>[9]</sup>。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,由价带

分两步传输到导带,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而形成。然而,尽管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,只有极少数能保持可见光催化活性。

Li 等在考察氮掺杂的  $\text{ZnO}$  光催化剂时发现,虽然掺杂量太小(0.05%,质量分数,下同),无法减小  $\text{ZnO}$  的带隙,但氮掺杂可以引起  $\text{ZnO}$  晶格缺陷,少量的氮掺杂即可使  $\text{ZnO}$  发生可见光响应<sup>[10]</sup>。氮掺杂可以在  $\text{ZnO}$  能带结构的价带与导带间形成缺陷能量状态,而且缺陷能量状态在  $\text{ZnO}$  能带结构的价带附近,这是因为 N 的 2p 电子轨道的能量级位要比 O 的高一些,在可见光(光子能量  $> 0.7 \text{ eV}$ )照射下,  $\text{ZnO}$  的价带中的电子被激发到缺陷能量状态,然后进一步吸收能量更高的光子(光子能量  $> 2.5 \text{ eV}$ ),把光生电子传输到  $\text{ZnO}$  的导带。  $\text{ZnO}$  半导体的电子激发和传输过程经历了如下变化:单一的  $\text{ZnO}$  半导体需要能量高于  $3.2 \text{ eV}$  的紫外光照射才能使光生电子从其价带激发到导带,氮掺杂后可以利用能量较低的可见光激发电子,由价带分两步传输到导带,从而使电荷分离,实现可见光响应。对于氮掺杂  $\text{WO}_3$ - $\text{ZnO}$  复合体系,由于  $\text{WO}_3$  的导带低于  $\text{ZnO}$ ,电子将从  $\text{ZnO}$  的导带传输到  $\text{WO}_3$  的导带;另一方面,由于  $\text{WO}_3$  的价带低于  $\text{ZnO}$  的价带,空穴将从  $\text{WO}_3$  的价带传输到  $\text{ZnO}$  的价带,从而实现可见光光生电荷的分离;最后,分离出来的电子和空穴分别转化生成活性氧、氢氧活性基团,通过外界电子施主或电子受主作用可以实现有效的光催化还原与光催化氧化反应。

(上接第 23 页)

- [8] 董鑫,张鸿斌,林国栋,等.碳纳米管促进高效新型甲醇合成催化剂的设计和研制[A].见:中国化学会催化专业委员会.可持续发展战略中的催化科学与技术:第十一届全国催化学术会议论文集[C].杭州:浙江大学出版社,2002.535-536.
- [9] Yu C, Fan J, Tian B, *et al.* [J]. *Adv Mater*, 2002, 14(23):1742.
- [10] Niederer J P M, Arnold A B J, Hölderich W F, *et al.* [J]. *Topics in Catalysis*, 2002, 18(3-4):265-269.
- [11] Balint I, Miyazaki A, Aika K. [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2002, 37(3):217-229.
- [12] Haruta M. [J]. *CATTECH*, 2002, 6(3):102-115.
- [13] 蔡卫权,陈进富. [J]. *现代化工*, 2002, 22(增刊):34-37.
- [14] 内藤周武. [J]. *触媒(日文)*, 2002, 44(4):253-258.
- [15] 王亚军,唐颐,王星东. [J]. *石油化工*, 2002, 31(3):217-223.
- [16] Schmidt I, Madsen C, Jacobsen C J H. [J]. *Inorg Chem*, 2000, 39(11):

2279-2283.

- [17] Ke C, Yang W L, Ni Z, *et al.* [J]. *Chem Commun*, 2001, (8):783-784.
- [18] 韩宇,肖丰收. [J]. *催化学报*, 2003, 24(2):149-158.
- [19] Fukuoka A, Higashimoto N, Sakamoto Y, *et al.* [J]. *Catal Today*, 2001, 66(1):21-29.
- [20] Dhar D, Koltypin Y, Gedanken A, *et al.* [J]. *Catal Lett*, 2003, 86(4):197-200.
- [21] 唐新德,张其震,周其凤. [J]. *石油化工*, 2003, 32(1):65-68.
- [22] 王俊,李杰,杨锦宗. [J]. *化工进展*, 2002, 21(10):723-726.
- [23] 岸村颯也,相田卓三. [J]. *触媒(日文)*, 2001, 43(8):594-599.
- [24] 吴翠明,徐铜文,杨伟华. [J]. *无机材料学报*, 2002, 17(4):641-648.
- [25] 吴涛,张希. [J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(6):1057-1065.
- [26] Rhodes K H, Davis S A, Caruso F, *et al.* [J]. *Chem Mater*, 2000, 12(10):2832-2834. ■

## 2 具有可见光活性的光催化剂

到目前为止,由于  $\text{TiO}_2$  作为光催化材料具有很大的优越性,以  $\text{TiO}_2$  为基础物质的复合半导体材料对可见光响应的研究,是可见光光催化剂研究的主要内容。然而,最近也有研究表明, $\text{ZnO}$  相对  $\text{TiO}_2$  来说,具有更佳的可见光光催化活性<sup>[11]</sup>。近来,新型可见光光催化剂特别是光催化分解水催化剂的研究也掀起新高潮。

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 复合物光催化剂

目前采用新的制备技术制备高性能离子掺杂和薄膜光催化剂是  $\text{TiO}_2$  光催化发展的新趋势,此研究可能在未来太阳能利用方面取得突破性进展<sup>[12]</sup>。采用金属离子植入、射频磁电管溅射沉积新技术对  $\text{TiO}_2$  进行电子性能修饰,可以提高  $\text{TiO}_2$  的可见光吸附和可见光光催化性能<sup>[13-14]</sup>,不同金属红移效率的顺序为: $\text{V} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$ ,这样的红移可以使金属离子植入的  $\text{TiO}_2$  更有效地利用太阳光,效率达到 20% ~ 30%,该工艺不仅可以应用于  $\text{TiO}_2$  粉体,也可应用于薄膜和高度分散负载于沸石上的  $\text{TiO}_2$  光催化剂。通常认为,Pt 负载  $\text{TiO}_2$  光催化剂是在紫外光下光解水最具应用前景的催化剂之一,但在可见光下没有催化活性,用磁电管溅射沉积法,以石英或金属钛为载体制备的 Pt 掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜,在低的沉积温度(200℃)下为紫外光型  $\text{TiO}_2$ ,高温(600℃)下为可见光型  $\text{TiO}_2$ 。光催化结果表明:可见光型  $\text{TiO}_2$  能在 450 nm 的可见光光照下分解水,而且其紫外光光催化活性也比紫外光型  $\text{TiO}_2$  的强<sup>[15]</sup>。采用溶胶-凝胶法在玻璃表面旋转涂镀制备的  $\text{CdS}-\text{TiO}_2$  复合薄膜,对可见光具有好的催化活性,其可见光的利用率为 51%,远比纯  $\text{TiO}_2$  薄膜对可见光的利用率(5%)高<sup>[16]</sup>。

最近,Asahi 等发现一种在可见光(波长 < 500 nm)下具有很高光催化活性和超亲水性的  $\text{TiO}_2-x\text{N}_x$  ( $x = 0.0075$ )粉末和薄膜光催化剂,其中粉末催化剂是将锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  置于  $\text{NH}_3/\text{Ar}$  气氛中 600℃ 热处理制得,而薄膜催化剂是在  $\text{NH}_3/\text{Ar}$  气氛中以  $\text{TiO}_2$  为靶进行反应溅射并进一步退火处理得到。引人注目的是,这一发现是基于对 C、N、F、P、S 等元素在  $\text{TiO}_2$  电子带隙结构的掺杂效应的理论计算得到的。发现只有氮掺杂新形成的内部带隙状态足够靠近  $\text{TiO}_2$  的导带时才能产生电子耦合,这样可以防止电子复合<sup>[17]</sup>。对氮掺杂  $\text{TiO}_2$  的光电化学特性和光催

化特性的研究发现,含氮  $\text{TiO}_2$  在 400 ~ 520 nm 的可见光吸收范围具有强吸收,可以实现  $\text{TiO}_2$  光催化剂的可见光化<sup>[18]</sup>。最近 Burda 采用一种简单室温合成工艺制备了纳米尺度的  $\text{TiO}_2-x\text{N}_x$  可见光光催化剂,为生产新型的纳米结构光催化材料提供了一种新方法<sup>[19]</sup>。

众多的研究表明,贵金属、过渡金属及其化合物的掺杂,染料光敏化,氮掺杂或负载在适当的载体上等可以使复合物的复合禁带宽度小于  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度,从而使  $\text{TiO}_2$  的吸收边向可见光移动。比较而言,金属掺杂具有几个缺点:①掺杂材料的热稳定性差;②金属充当电子俘获器,这会减小光催化效率;③过渡金属掺杂  $\text{TiO}_2$  需要使用价格昂贵的离子植入设备等。而氮掺杂是新近发现的具有可见光光催化活性的  $\text{TiO}_2$  复合光催化剂,使用氮掺杂可以在一定程度上克服金属掺杂的缺点,因此,寻找适当的氮掺杂方法无疑有重大的意义。

### 2.2 氧化锌复合物光催化剂

最近,Li 等报道了用高温溅射分解法制备含氮  $\text{ZnO}$  复合粉末,通过控制温度、掺杂量(0.05% ~ 0.3%)以制得具有可见光光催化活性的光催化剂<sup>[20]</sup>。用喷雾高温分解法制备的氮掺杂氧化锌粉体不仅可以吸收紫外光,还可以吸收部分波长小于 650 nm 的可见光,降解乙醛实验表明,氮掺杂可以大大提高  $\text{ZnO}$  的可见光光催化活性,但并没有显著提高其紫外光光催化活性<sup>[18]</sup>。另外,他们还制备了一系列含氮的  $\text{MO}_x-\text{ZnO}$  复合物( $\text{M} = \text{Fe}, \text{W}$ ),其中 N 的含量(0.05% ~ 0.21%)可以通过调节组成和分解温度来控制。研究发现, $\text{MO}_x$  的加入可以显著提高含氮  $\text{ZnO}$  对可见光的吸附性能, $\text{WO}_3$  的加入既可提高  $\text{ZnO}$  的紫外光光催化活性,又可提高其可见光光催化活性,而且,在可见光情况下,氮掺杂与  $\text{WO}_3-\text{ZnO}$  的耦合协同效应使得其光催化活性大大增强,相反  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的加入会作为电子-空穴对的复合中心从而抑制  $\text{ZnO}$  的光催化活性<sup>[21]</sup>。

Sakthivel 等<sup>[11]</sup>对比研究了  $\text{ZnO}$  和  $\text{TiO}_2$  在太阳光下光催化降解含氮染料的光催化效率,采用酸性黑 14 作为被降解物,对染料初始浓度、催化剂用量、光照时间、pH 值、染料在催化剂表面的吸附、光强以及催化剂来源进行了实验,结果表明, $\text{ZnO}$  比  $\text{TiO}_2$  对太阳光的吸收光谱范围要宽, $\text{ZnO}$  的可见光光催化性能比  $\text{TiO}_2$  要强得多。 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{CdS}$  在  $\text{ZnO}$  表面上的沉积可以增强  $\text{ZnO}$  的光催化性能,并使其吸收范围向可见光移动,从而增强可见光光催

化活性<sup>[22]</sup>。ZnO 薄膜光催化剂能在太阳光下用流动床反应器对活性红 22 进行光催化降解,降解率可达 50% 以上<sup>[23]</sup>。TiO<sub>2</sub>/CdO-ZnO 纳米多孔渗水复合薄膜已成功地利用白光照射光催化降解典型纺织用的蓝色含氮染料<sup>[24]</sup>。

目前,有关以 ZnO 为基础物质的可见光光催化剂体系的研究不是很多,归纳其报道有:MO<sub>x</sub>-ZnO 复合物(M = Fe、W、V、Cr、Cd 等过渡金属)、含氮氧化锌、金属离子掺杂氧化锌体系,其中含氮复合半导体的研究颇有前景。

### 2.3 新型可见光响应光催化剂

开发新型材料是各个领域取得突破性、首创性进展的关键,光催化剂也不例外,这类催化剂大多用于水的光催化分解。Zou 等<sup>[25]</sup>对一系列具有不同晶体结构的新型固体光催化剂进行了归纳,第一个系列是烧绿石晶型 Bi<sub>2</sub>MNbO<sub>7</sub>(M = Al、Ga、In、Y、稀土、Fe),它是立方晶系和 Fd3m 空间组群(space group Fd3m);第二个系列是钽铁酸铋晶型 BiMO<sub>4</sub>(M = Nb、Ta),在 M = Ta 时,为三斜晶系和 P1 空间组群,在 M = Nb 时为正交晶系和 Pnna 空间组群;第三个系列是铁锰重石晶型 InMO<sub>4</sub>(M = Nb、Ta),它是单斜晶系和 P2/a 空间组群。虽然这些光催化剂明显有着不同的晶体结构,但是它们含有相同的八面体 TaO<sub>6</sub> 和(或)NbO<sub>6</sub> 晶体。光催化剂的带结构由 Ta/Nb 的导带 d 级位及氧的价带 2p 级位决定,其带隙为 2.7 ~ 2.4 eV,可以被可见光激发,对水的光催化制氢具有好的活性<sup>[26]</sup>。实验发现掺杂 Pt、RuO<sub>2</sub> 和 NiO<sub>x</sub> 助催化剂可以大大提高其可见光光催化性能,特别是 NiO<sub>x</sub> 掺杂可显著提高 InTaO<sub>4</sub> 的可见光光催化性能,而 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂在可见光(波长 > 420 nm)下几乎没有活性<sup>[27-28]</sup>。

BaIn<sub>1/2</sub>M<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>(M = Nb、Ta)和 BaM<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>(M = Co、Ni)是一类新的 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿型光催化剂<sup>[29]</sup>,其特殊的三维电子构型使其具有可见光光催化活性,其中 BaCo<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> 由于具有最小的带隙而具有最佳的可见光光催化活性。Tang 等用固相反应法制备了 Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(M = Ca、Sr、Ba)半导体光催化剂,在可见光照射下用亚甲基蓝作为模型反应,结果发现该催化剂具有很高的催化效率,2 h 后几乎将亚甲基蓝矿化生成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,而在同样条件下,P-25 几乎对亚甲基蓝无降解<sup>[30-31]</sup>。Lei 等用水热合成法制备了 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米颗粒,经研究发现,该催化剂的带隙由 ZnS 的 3.18 eV 变为 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的 2.18 eV,在可见光照

射下制氢速率为 34 μmol/h,96 h 光催化反应后未发现催化剂失活,用 X 射线衍射进行晶相鉴定,证明了该催化剂的结构稳定性<sup>[32]</sup>。

由于氮氧化物、氮化物的价带包含 N2p 轨道,TaON 与 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 的带隙很小,分别为 2.5 eV 和 2.1 eV,具有可见光响应的能力<sup>[33]</sup>。Hara 等利用 TaON 与 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 催化剂,采用可见光(波长 > 420 nm)可实现光催化甲醇水溶液制氢气和硝酸银水溶液制氧气,TaON 催化剂的最大量子产率可达到 10%<sup>[34]</sup>。在用贵金属(Pt、Ir、Ru、Rh 等)对 TaON 光催化剂进行掺杂后,采用可见光催化甲醇溶液制氢的活性评价表明,Ru 掺杂的 TaON 光催化剂较其他 3 种掺杂的光催化剂的活性强得多,其最佳掺杂量为 0.05% (质量分数),制氢速率达到 120 μmol/h<sup>[35]</sup>。

### 3 结语

光催化材料的研究已经历了 30 多年,而具有可见光响应的光催化剂的研究尚处于起步阶段,从目前看,常用的二氧化钛和氧化锌光催化剂的可见光化的方法有离子(过渡金属和贵金属离子)注入和等离子体处理、氮掺杂、引入氧缺陷、与其他金属氧化物半导体复合等。纵观各种可见光响应光催化剂,氮掺杂复合半导体材料的研发具有很大的可行性。

光催化是解决环境与能源问题的一个重要途径,开发廉价、清洁、高效的可见光响应光催化材料将是今后光催化领域的主要方向,要深入了解光催化机理的内涵,结合元素掺杂半导体、复合半导体、染料敏化半导体的电荷传输和分离机制,采用新的制备方法,来寻找合适的制备方法、载体、掺杂元素、复合半导体等。

### 参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. [J]. Nature, 1972, 238: 37 - 38.
- [2] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. [J]. Nature, 1997, 388: 431 - 432.
- [3] 彭峰,任艳群. [J]. 催化学报, 2003, 24(4): 243 - 247.
- [4] 彭峰,任艳群. [J]. 现代化工, 2002, 22(10): 6 - 9.
- [5] 韩世同,刁海玲,史瑞雪,等. [J]. 化学物理学报, 2003, 16(5): 339 - 349.
- [6] 魏刚,黄海燕,熊蓉春. [J]. 现代化工, 2003, 23(1): 20 - 23.
- [7] 张琦,王良焱,李新军,等. [J]. 功能材料与器件学报, 2002, 8(4): 397 - 401.
- [8] 孙晓君,井立强,蔡伟民,等. [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(6): 761 - 765.
- [9] Kisch H, Macyk W. [J]. ChemPhysChem, 2002, 3(5): 399 - 400.
- [10] Li D, Haneda H. [J]. J Photochem Photobiol A: Chemistry, 2003, 160

- (3):203-212.
- [11] Sakthivela S, Neppolian B, Shankar M V. [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 77(1):65-82.
- [12] Anpo M. New Trends in the science and technology of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: design and development of new types of highly functional titanium oxide-based photocatalysts [A]. In: Li C. *The 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis* [C]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics Press, 2003. 4-5.
- [13] Anpo M, Takeuchi M. [J]. *J Catal*, 2003, 216(1-2):1-2.
- [14] Yamashita H, Harada M, Misaka J, et al. [J]. *Catal Today*, 2003, 84(3-4):191-196.
- [15] Kitano M, Kikuchi H, Hosoda T, et al. Photocatalytic decomposition of water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using the visible-light-responsive TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts [A]. In: Li C. *The 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis* [C]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics Press, 2003. 574-575.
- [16] Wang C Y, Shang H M, Tao Y, et al. [J]. *Separat Purif Technol*, 2003, 32(1-3):357-362.
- [17] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T. [J]. *Science*, 2001, 293:269-271.
- [18] Sakthivel S, Kisch H. [J]. *ChemPhysChem*, 2003, 4(5):487-490.
- [19] Burda C, Lou Y B, Chen X B, et al. [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(8):1049-1051.
- [20] Li D, Saito N, Ohashi N, et al. Synthesis of nanosized nitrogen-containing MOX-ZnO (M = W, V, Fe) composite powders by spray pyrolysis and their photocatalysis in the gas-phase acetaldehyde decomposition [A]. In: Li C. *The 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis* [C]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics Press, 2003. 589-590.
- [21] Li D, Haneda H. [J]. *J Photochem Photobiol A: Chemistry*, 2003, 155(1-3):171-178.
- [22] Sakthivel S, Geissen S U, Bahnemann D W, et al. [J]. *J Photochem Photobiol A: Chemistry*, 2002, 148(1-3):283-293.
- [23] Roselin I S, Rajarajeswari G R, Selvin R, et al. [J]. *Solar Energy*, 2002, 73(4):281-285.
- [24] Suárez-Parra R, Hernández-Pérez I, Rincón M E, et al. [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 76(2):189-199.
- [25] Zou Z G, Arakawa H. [J]. *J Photochem Photobiol A: Chemistry*, 2003, 158(2-3):145-162.
- [26] Zou Z G, Ye J H, Sayama K, et al. [J]. *J Photochem Photobiol A: Chemistry*, 2003, 148(1-3):65-69.
- [27] Zou Z G, Ye J H, Arakawa H. [J]. *Mater Res Bull*, 2001, 36(7-8):1185-1193.
- [28] Zou Z G, Ye J H, Sayama K, et al. [J]. *Nature*, 2001, 414:625-627.
- [29] Yin J, Zou Z G, Oshikiri M, et al. A novel series of visible light driven ABO<sub>3</sub> perovskite photocatalysts with special 3D electronic configuration [A]. In: Li C. *The 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis* [C]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics Press, 2003. 584.
- [30] Tang J W, Zou Z G, Yin J, et al. [J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 382(1-2):175-179.
- [31] Tang J W, Zou Z G, Ye J H. Characterization of Min<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as well as their novel photocatalytic properties under visible light [A]. In: Li C. *The 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis* [C]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics Press, 2003. 576-577.
- [32] Lei Z B, You W S, Takata T, et al. Preparation of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and the photocatalytic splitting water to produce hydrogen [A]. In: Li C. *The 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis* [C]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics Press, 2003. 570-571.
- [33] Hitoki G, Takata T, Kondo J N, et al. [J]. *Chem Commun*, 2003, (16):1698-1699.
- [34] Hara M, Hitoki G, Takata T, et al. [J]. *Catal Today*, 2003, 78(1-4):555-560.
- [35] Hara M, Takata T, Kondo J N, et al. Photocatalytic reduction of water by TaON under visible light irradiation [A]. In: Li C. *The 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis* [C]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics Press, 2003. 578-579. ■

## 首届德固赛中国建筑日活动在北京成功举行

日前,首届“德固赛中国建筑日”活动在北京中德科学中心举行,这也标志着由德固赛在中国发起的一系列建筑业相关研讨会的开始。相关政府官员以及海内外的学术界和业界的近200名专家出席本次活动,并就建筑行业新的研究方向和先进应用进行了广泛的交流和讨论。

德固赛是德国第三大化工企业,在全球特种化工领域居世界之首。目前,德固赛在全世界拥有约55 000项专利,集团85%以上的产品在全球市场排名第一。作为全球市场和技术的领先者,德固赛化学建材开发、生产和开拓智能系统解决方案,使得建筑工程更加安全、经济、高效和环保。利用其完整的建筑相关解决方

案,德固赛为2000年悉尼奥运会所倡导的“绿色奥运”,作出了显著贡献。德固赛从1988年起开始在中国生产化学建材产品,为客户度身定做的解决方案被大量应用于三峡大坝、北京东方广场和上海金茂大厦等许多重要的中央和地方政府工程中。

此次研讨会由德固赛与同济大学、中国建筑科学研究院、中国建筑材料科学研究院、上海混凝土行业协会等单位携手共同组织。会上,来自高校、科研院所、工业协会和厂商方面的知名教授和行业专家就建筑行业内的最新成果和未来趋势做了精彩的演讲,并展开了坦诚的讨论。