

# 光催化氧化

王瑞璞\* 郭新闻 王祥生

(大连理工大学精细化工国家重点实验室 辽宁大连 116012)

**摘 要** 光催化氧化是一项新兴的现代水处理技术, 对多种有机物有明显降解效果, 具有广阔的应用前景。本文主要综述了近几年来光催化氧化的研究现状; 介绍了光催化作用原理; 对光催化剂的制备方法、种类、及固载化效果进行了总结与评述。

**关键词** 光催化 氧化 半导体

## Research Progress of the Heterogeneous Photocatalytic Oxidation

Wang Ruipu, Guo Xinwen, Wang Xiangsheng

(State Key Lab. Of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116012)

**Abstract** Photocatalytic oxidation is one of the current methods with high efficiency for the degradation of various organic contaminants. This technique has a bright prospect. In this paper, it overviews the current development of the photocatalytic oxidation in the recent years, and the major issues related to this process, such as reaction mechanism, preparation, development, immobilization of catalyst and photocatalytic reactor are summarized.

**Key words** Photocatalysis, Oxidation, Semiconductors

自 1972 年 Fujishima 等<sup>[1]</sup>首次报道在  $\text{TiO}_2$  单晶电极上可光解水制氢以来, 来自光化学、物理、材料等领域的学者对太阳能的转化与储存、光化学合成、多相光催化过程的原理进行了大量研究, 旨在提高光催化效率。到目前为止, 光催化作用的机理尚未被认识清楚, 但在应用方面的研究取得了很大进展<sup>[2~7]</sup>。

催化剂是光催化效率的关键部分, 光催化剂本身的性质及光催化反应装置是光催化能否实现工业化的决定性因素。光催化剂的制备过程直接影响到所得催化剂的性能。随着各项科学技术的发展, 光催化剂已不仅仅局限于半导体, 而且光催化剂的制备技术、固载化技术也日臻完善。本文对光催化作用原理、光催化剂的制备方法、固载化及光反应装置的发展现状进行了综述。

### 1 光催化作用原理和量子效率

目前, 对光催化的研究多以半导体为主。根据吸收光子的物质的不同, 光催化可分为两种类型: 直接的光催化和敏化的光催化作用。直接的光催化作用是指在光的照射下, 半导体分子吸收光子后被活化, 然后与吸附质分子发生的氧化-还原反应。敏化的光催化作用是指在光的照射下, 吸附在半导体表面的敏化剂吸收光子后被活化, 再将被活化的电子转移给半导体, 而引

王瑞璞 女, 25 岁, 博士生, 现从事催化研究。 E-mail: wrp0815@sina.com.cn  
教育部科学技术重点资助项目(99150)  
2001-08-20 收稿, 2001-10-25 修回

起的氧化-还原反应。

### 1.1 直接的光催化

与金属相比,半导体的能带是不连续的,它可以分为价带、导带和禁带。电子位于半导体的价带。当以能量大于或等于禁带能量的光照射半导体时,半导体价带中的电子被激发跃迁至导带,从而在价带上产生光生空穴( $h^+$ ),在导带上产生光生电子( $e^-$ ),产生的  $e^-/h^+$  将发生以下三种途径的反应:(1)是  $e^-/h^+$  扩散到半导体颗粒表面分别与吸附在半导体表面的物种发生氧化-还原反应;(2)是  $e^-/h^+$  扩散到半导体颗粒表面后复合失活;(3)是  $e^-/h^+$  来不及扩散,直接在半导体体相内部复合失活如图 1 所示。

$e^-/h^+$  的复合速率很快,大约在  $10^{-9}s$  内即可完成<sup>[4]</sup>。由图 1 可以看出, $e^-/h^+$  间的反应相互竞争,而且与周围环境有着密切的关系。显然,只有抑制  $e^-/h^+$  的复合才有可能使有效光化学反应顺利进行。因此,若使吸收的光子有效地转换为化学能,界面载流子的捕获速率必须大于  $e^-/h^+$  的复合速率。所以,参与反应的物种最好在载流子扩散到半导体表面之前,预吸附在半导体表面。

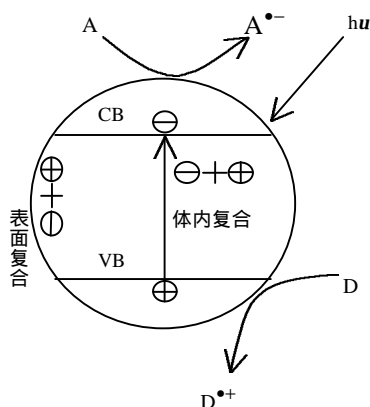


图 1 光照时半导体内载流子的变化

Fig.1 Reaction scheme for the carriers of irradiated semiconductor



### 1.2 敏化的光催化

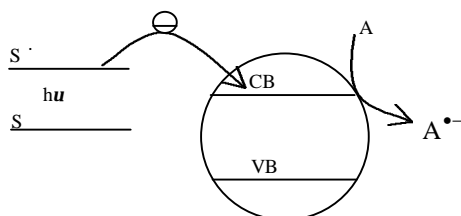


图 2 光敏化过程中的电子转移

Fig.2 Electrons transfer of sensitized photocatalysis

对带隙能较高的半导体而言,较低的光能不足以激发半导体价带中的电子。但若将光活性

化合物以物理或化学吸附状态吸附于半导体表面,可扩展光催化剂活化波长的波长范围,即光活性物质吸收光子后,形成激发态,只要活性激发态的电势比半导体导带更负,那么就有可能使激发电子转到半导体的导带,再发生氧化-还原反应(如图 2 所示)。

### 1.3 量子效率

由以上分析可以看出,光激发产生的电子和空穴,主要存在复合和俘获两个相互竞争的过程。而对一个光催化过程而言,只有光生载流子俘获后与电子给体或受体发生作用才是有效的。

通常情况下,光催化过程的效率以量子效率来表示。所谓量子效率就是指吸收一个光子后所发生反应的分子的数目。但由于半导体表面的光散射,以及溶液的光吸收,要测量绝对的光吸收是很困难的,故而常假设光子被完全吸收,光效率以相对量子效率来表示。若多相光催化反应中有几种反应产物,那么量子效率常以其中一种产物的产率来表示<sup>[5]</sup>。

理想情况下,量子效率

$$f \propto k_{ct}/(k_{ct} + k_R) \quad (5)$$

式中  $k_{ct}$  为电荷转移速率,  $k_R$  为电子和空穴的复合速率。

许多研究已证实半导体的光催化特性,但从利用太阳光的效率来看,还存在问题:一是半导体的光吸收波长范围较窄,主要在紫外区,利用太阳光的比例低,仅占太阳光谱的 4%;二是半导体载流子的复合率很高,量子效率很低。由式(5)可以看出,在光催化反应过程中,要想提高反应的量子效率,必须尽量降低  $e^-/h^+$  的复合速率。实际上,从半导体光催化特性被发现起,人们就已开始对提高半导体催化剂的量子效率进行了很多研究。其目的和作用主要是:(1)提高激发电荷分离,抑制载流子复合,从而提高量子效率;(2)扩大可吸收光的波长范围;改变产物的选择性或产率,提高光催化材料的稳定性等。

## 2 光催化剂的研究现状

### 2.1 光催化剂的种类

2.1.1 传统的光催化剂 理论上讲,只要半导体吸收的光能( $h\nu$ )不小于其带隙能(B.G.),能够产生光生电子和光生空穴,那么该半导体就有可能用作光催化剂。但由于涉及到材料成本、化学稳定性、抗光腐蚀能力及光匹配性等多种因素,目前,常用的单一化合物光催化剂多为金属氧化物或硫化物,如  $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $ZnS$ 、 $CdS$  等。尤其是  $TiO_2$ ,以其价廉、无毒、不易光腐蚀等特点,已得到了广泛研究。

为了充分利用太阳能,扩展所用催化剂的光吸收波长,半导体的改性研究已有大量报道<sup>[8,9]</sup>。除单一半导体外,复合半导体的应用越来越广泛。Zhang 等<sup>[8]</sup>已对复合半导体进行了详细的综述。

2.1.2 新兴的光催化剂 可用作光催化剂的物质已不仅局限于半导体,一些金属簇化合物、有机金属络合物、碱金属氧化物等也用做光催化剂,且取得了一定进展。

An 等<sup>[10]</sup>利用四-(4-对甲苯磺酰氧基苯)卟啉合钴为催化剂,进行芳香醛化合物的氧化,结果表明,加入该催化剂后氧的消耗量增加,光诱导期缩短。Miranda 等<sup>[11]</sup>以“瓶中造船”技术合成了 2,4,6-三苯基羧英噻-Y 沸石(TPY),研究了它对氯苯氧基乙酸<sup>[12]</sup>、甲基对硫酮<sup>[13]</sup>的降解行为,发现 TPY 的活性要强于或至少与  $TiO_2$  的活性相当。激光闪光光解分析认为<sup>[14]</sup>,该催化剂参与反应的机理是活化的  $TP^+$ 与基质间发生了单电子转移,即  $TP^+ + S \longrightarrow TP^\bullet + S^{\bullet+}$ 。而且,合成的  $TP^+$ 位于 Y 型沸石的超笼中,非常稳定,不易水解。

Toshiyuki 等<sup>[15]</sup>直接以碱硬锰矿( $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$ ,  $x \approx 1.8$ )为光催化剂, 可将水中  $NO_3^-$  还原分解为  $N_2$ 。由于该催化剂不负载任何金属或金属氧化物, 有利于环境保护。它具有一维通道结构, 孔道常被碱金属或碱金属氧化物占据。虽然完全结晶的碱硬锰矿的比表面积仅有约  $1m^2/g$ , 但它对 NO 有很强的吸附性能, 且在过量  $O_2$  的存在下, 对选择还原 NO 具有很高的活性。

Isabelle 等<sup>[16]</sup>以  $Na_4W_{10}O_{32}$  为光催化剂, 对杀虫剂水溶液进行降解, 结果表明, 对含有一种杀虫剂的水溶液,  $TiO_2$  活性最高, 是最有效的光催化剂, 但当溶液为多种杀虫剂的混合物时,  $Na_4W_{10}O_{32}$  的活性不比  $TiO_2$  活性差。激光闪光光解分析表明: 两种光催化剂活性的差异是由于不同的机理造成的。但这种催化剂是均相光催化剂, 不易分离。现已有将  $W_{10}O_{32}^{4-}$  负载于纤维<sup>[17]</sup>、 $SiO_2$ <sup>[18,19]</sup>、 $TiO_2$ <sup>[20,21]</sup>的报道。

Premkumar 等<sup>[22]</sup>以卟啉和酞化菁为光催化剂, 光还原氧制  $H_2O_2$ , 对固相中的光催化进行了研究。

## 2.2 光催化剂的制备方法

催化剂本身的性质对光催化作用效率的大小起决定作用。象晶体结构、表面积、颗粒大小、形貌及表面化学等, 直接影响到  $e^-/h^+$  的复合状况。也就是说, 光催化剂的制备过程直接影响到光催化剂的催化活性<sup>[4]</sup>。现常用的多为含  $TiO_2$  的光催化剂。

2.2.1 液相制备法 催化剂的制备方法很多, 其中液相法(溶胶-凝胶法), 工艺简单, 操作便利是目前常用的制备方法。溶胶-凝胶法制备的  $TiO_2$  薄膜多采用醇盐法; 但偏钛酸原料易得, 成本低廉, 比醇盐水解更有利于向工业化过渡。催化反应的主要限制之一是量子效率低, 90 年代以来, 利用超细纳米型  $TiO_2$  晶体提高光催化效率虽已取得了某些进展, 但主要是在气相中进行反应<sup>[23]</sup>, 而在液相中的反应很少<sup>[24]</sup>。

Zhang 等<sup>[24]</sup>以  $TiCl_4$  溶液水解制得了超细纳米型的  $TiO_2$  催化剂, 且以酚的光催化降解反应为探针对其性能进行了考察, 首次研究了焙烧对小于 10nm 的  $TiO_2$  的结构特性和光活性的影响, 发现纳米尺寸的  $TiO_2$  晶体对酚的光催化降解有很高的选择性。研究还发现, 在催化剂的制备过程中, 制备条件尤其是钛源的使用对制备结果有很大影响<sup>[29]</sup>。

Saadoun 等<sup>[25]</sup>以  $Ti(OCHRCH_2O)_2$  为母体, 水解后制得高比表面的多孔  $TiO_2$ (约  $300m^2/g$ ), 并以甲醛光催化氧化的气相反应为探针, 对催化剂活性进行了评价。通过与 Degussa P-25 和 Hombikat UV-100 催化剂在相同条件下的光催化降解效果对照发现, 作者自制的催化剂活性最好。通过 BET 表征发现, 该催化剂的比表面积几乎与烷基 R 的长度无关, 同时可得到约 30% 的锐钛矿型  $TiO_2$ 。而以气溶胶法制得的  $TiO_2$ , 只有在  $500^\circ C$  焙烧后才能得到结晶的  $TiO_2$ 。结晶度越高, 表面积越大, 催化活性越好, 但过高的表面积会产生大量的晶格缺陷, 加速  $e^-/h^+$  的复合; 已有报道, 无定形  $TiO_2$  没有光催化活性<sup>[26]</sup>。因此, 在制备过程中须兼顾表面积和结晶度。

2.2.2 固相制备法 随着各项技术的发展运用, 膜催化剂的制备也活跃起来, 以解决传统的粉末状催化剂在反应后的分离问题, 便于以后的工业化应用。制备膜催化剂的方法有: 溶胶-凝胶法<sup>[27]</sup>、喷涂法<sup>[28]</sup>等。

Han 等<sup>[29]</sup>采用偏钛酸胶溶和醇盐水解两种途径分别调制成溶胶, 采用甩胶、浸渍-提拉两种方法制得了纳米级  $TiO_2$  薄膜。

由于在溶胶-凝胶和喷涂法中, 约  $600^\circ C$  的热处理过程是不可缺少的, 所以, 非耐熔材料不

能用作膜催化剂的基质。Sumita 等<sup>[30]</sup>利用干法过程制得了多层膜状光催化剂, 采用 Ar 离子溅射, 在低于一般温度的情况下, 在锐钛矿膜表面形成了金红石相。实验中发现, 在催化剂的退火过程中, 锐钛矿的形成与初始物种有关, 这与 Wiggins 等<sup>[31]</sup>的结果相一致。此外, Venzia 等<sup>[32]</sup>利用共沉淀法将  $\text{Cr}^{3+}$  掺入多晶锐钛矿相中, 可在  $500^\circ\text{C}$  左右时形成金红石相, 认为  $\text{Cr}^{3+}$  有利于金红石相的形成; 在 Ar 离子辐射含金红石相和锐钛矿相的  $\text{TiO}_2$  粉末时, 通过 XPS<sup>[33, 34]</sup> 测量发现有  $\text{Ti}^{3+}$  和  $\text{Ti}^{2+}$  存在, 认为不稳态的  $\text{Ti}^{3+}$  和  $\text{Ti}^{2+}$  有利于在锐钛矿相上形成金红石相。

Sheng 等<sup>[35]</sup>在低于  $200^\circ\text{C}$  的条件下, 以磁溅射的方法在 Pt-缓冲的聚酰亚胺上制备了  $\text{TiO}_2$  膜, 对乙酸的光解进行了研究, 结果表明, 载于锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  膜上的厚约 2nm 的 Pt 颗粒可大大提高催化剂的活性。认为这些超细粒子与  $\text{TiO}_2$  可形成大量的单个的光化学电池, 使光生电子向 Pt 迁移, 从而使  $\text{e}^-/\text{h}^+$  得以有效分离<sup>[1]</sup>; 低温下形成锐钛矿相是由 Pt 缓冲层引起的; 膜的厚度对光催化活性有很大影响,  $250^\circ\text{C}$  时, 当沉积的膜厚小于 150nm 时, 光活性很差, 随膜厚度的增加, 催化活性也逐渐提高, 直至膜厚达 250nm 时, 催化活性达到最大; 而且催化活性与膜沉积的温度有关, 但与 Pt 的负载量无关。Takahashi 等<sup>[27]</sup>在喷涂法制备的 Pt- $\text{TiO}_2$  膜上也发现了这一现象, 并认为是由于在膜生成初期无定形基质对膜的结晶的影响造成的。

Yumoto 等<sup>[36]</sup>利用电泳法制备的 ITO(Indium tin oxide)膜, 可增加膜的附着力, 而且制备的晶须表面积较大, 比磁溅射法制得的细小颗粒的光催化效率高。

### 2.3 固载化催化剂及其效果

光催化剂在反应中多以悬浮相光催化为主, 以胶体或悬浮液形式分散于液相中, 或以流化床形式与气相接触。但分散态催化剂回收困难、不易与溶液分离、易流失等问题限制了光催化氧化技术的实际应用。为了解决这些问题, 便于光催化的工业化应用, 固定相光催化研究逐渐活跃起来。而且, 气相光催化氧化引起了人们极大关注<sup>[37]</sup>。据报道, 一些有机化合物(TCE)的光催化氧化速率比相似条件下液相反应的氧化速率高几个数量级<sup>[38]</sup>。

Sunda 等<sup>[39]</sup>将催化剂固载于陶瓷, Shifu 等<sup>[40]</sup>将催化剂固载于纤维、玻璃、石英、不锈钢, Takeda 等<sup>[41]</sup>将催化剂固载于活性炭, 发现固载后的催化剂的光催化效率低于悬浮的  $\text{TiO}_2$  颗粒, 这说明载体的选择具有很重要的作用, 尤其是载体的吸附能力。

Xu 等<sup>[42, 43]</sup>根据  $\text{TiO}_2$  的表面性质, 选择了疏水性的 ZSM-5 沸石为  $\text{TiO}_2$  的载体, 对水溶液中的乙酰苯酮和 4-氯苯酚进行降解, 发现即使 Ti 的含量很低时, 也具有很好的催化活性。Zhu 等<sup>[44]</sup>以 13-X、NaY、4A 沸石分子筛为载体对 direct fast scarlet 4BS 和 acid red 3B 染料的降解也取得了较好效果。

Kohjira 等<sup>[45]</sup>将  $\text{RuS}_2$  固载于  $\text{SiO}_2$  上光解  $\text{H}_2\text{O}$  制  $\text{H}_2$ , 发现所得  $\text{H}_2$  的量是未固载  $\text{RuS}_2$  的 9 倍。

Akawata<sup>[37]</sup>将  $\text{TiO}_2$  载于硼硅酸盐玻璃环上发现, 负载催化剂对乙烯氧化反应的活性有所提高。实验还发现, 在波长为 360nm, 入射角  $90^\circ$  时, 仅有几微米的薄膜可吸收光子,  $\text{TiO}_2$  膜的差异系数约为  $10^{-3}\text{nm}^{-1}$ , 也就是说固载的催化剂并不是越多越好。实验结果也表明, 负载一层的催化剂活性 < 负载两层的催化剂活性 < 负载三层的催化剂活性。Yamashita 等<sup>[46]</sup>则报道了负载于载体上的催化剂厚度对反应速率的影响。

光催化的一个主要特点是反应条件温和, 在常温、常压下可分解多种类型的有机化合物, 因此在卫生保健方面有着广泛的应用, 但往往在分解过程中产生一些有毒的有机中间体, 造成

二次污染。同时, 由于催化剂对中间体或产物的吸附还造成催化剂活性的下降。

Obuchi 等<sup>[47]</sup>和 Shiraishi 等<sup>[48]</sup>分别对水溶液和空气中的几种低浓度有机物在  $\text{TiO}_2$ /玻璃的降解发现, 虽然有高的光活性, 但由于催化剂的平面结构, 产生的中间体易于从光催化剂表面游离出来。针对于这种现象, Obuchi 等<sup>[49]</sup>采用了一种新的固载方法, 将  $\text{TiO}_2$  载于多孔状的  $\text{SiO}_2$  上, 对乙醛降解为  $\text{CO}_2$  的反应进行了研究, 结果表明, 这种固载催化剂可使基质在降解过程中产生少量的有害中间体, 并且产生的中间体易被多孔催化剂吸收, 失活后的催化剂通过加热后即可再生。

Hiroshi 等<sup>[50]</sup>也利用载体的吸附性能对空气和水中的有机污染物进行了破坏。由于载体的吸附性能, 可在催化剂周围形成一高浓度的环境, 从而提高了反应速率; 形成的中间体也可被催化剂吸附, 再进一步氧化, 使形成的有毒中间体不会溶于水中或释放到空气中, 避免了二次污染; 由于有机物最终被氧化为  $\text{CO}_2$ , 使得催化剂的使用寿命较长。需要注意的是, 对不同的有机污染物, 应选择不同的吸附载体。

### 3 光催化反应装置

实验室中多采用透光性能好的石英玻璃的环形反应器, 即间歇式反应器。光催化剂多以分散状态均匀分散于体系中, 与反应介质接触面积大, 对光的吸收效率较高。但由于只有少量催化剂吸收光子, 造成催化剂的大量浪费; 且由于催化剂和不溶污染物的强吸收, 使紫外光的辐照深度受到限制; 反应结束后, 催化剂颗粒回收困难, 很难实现工业化。

为克服间歇式反应器的不足, 连续式反应器愈来愈引起人们的重视。既有单独的污水处理装置<sup>[51]</sup>, 废气处理装置<sup>[52,53]</sup>, 又有适合处理污水和废气的装置<sup>[54]</sup>。

Franke 等<sup>[55]</sup>设计的污水处理装置, 既可在实验室应用又可应用于实地条件。若按 1:10 放大后, 可用做工厂的废水处理设备, 尤其适用于被高太阳能辐射的第三世界国家。该类型的反应器有望成为一种处理废物的最佳反应装置。

Ray<sup>[51]</sup>采用自行设计的新型连续式光催化反应器降解了 SBB, 同时, 将该反应器与其它类型的反应器进行了对照, 发现虽然该反应器还不十分完善, 但有着广阔的发展前景, 反应约 100min 后, 污染物可降解 90%。连续式反应器中的催化剂多以固定相存在, 使得在反应体系中的总反应面积减小, 但固载化减少了催化剂的浪费<sup>[37]</sup>, 也避免了预先使催化剂均匀分散的繁琐操作, 较适合于工业化应用。

### 4 结束语

光催化作为一种新型的水处理技术越来越受到人们的重视。半导体光催化剂是决定光催化过程能否实现工业化的决定性因素。光催化剂的研究涉及到催化、材料、环境等多个学科, 具有相当大的难度。国内外学者虽对半导体的活性和稳定性做了很多研究, 取得了很大进展, 但一些实际问题尚未真正解决。此外, 为了使光催化真正应用到实际中去, 反应器模型、催化剂的固载化仍需进一步优化研究。现在光催化反应多是在水相中, 而在有机相中的反应较少, 人们对光催化的反应机理还不十分清楚, 仅仅处于推测阶段。总之, 光催化技术现仍处于实验室中, 要将该技术真正工业化还需进一步深入研究。但从长远来看, 该技术一旦工业化, 将会给社会带来很大的经济效益。

## 参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, 37 (1): 238~245.
- [2] Blake D M. *Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*. National Renewal Energy Laboratory, 1994.
- [3] Ollis D F, Al-Ekabi H. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Eds., Elsevier:Amsterdam,1993.
- [4] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W et al. *Chem. Rev.*, 1995,95(1):69~96.
- [5] Linsebigler A L, Lu G, John T Y. *Chem. Rev.*, 1995,95(3):735~758.
- [6] Hagfeldt A, Gratzel M. *Chem. Rev.*, 1995, 95(1):49~68.
- [7] Kamat P V, Dimitrijevic N M. *Solar Energy*, 1990,44(1):83~98.
- [8] 张彭义, 余刚, 蒋展鹏. *环境科学进展*, 1997,5(3):1~10.
- [9] 魏宏斌, 李田, 严熙世. *环境科学进展*, 1994,2(3):50~57.
- [10] An T, He Y, Fang Y et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000,159(1):143~151.
- [11] Miranda M A, Garcia H. *Chem. Rev.*, 1994,94(4):1063~1089.
- [12] Sanjuan A, Alvaro M, Aguirre G et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998,120(29):7351~7352.
- [13] Sanjuan A, Alvaro M, Aguirre G et al. *Wat. Res.*, 2000,34(1):320~326.
- [14] Sanjuan A, Aguirre G, Alvaro M et al. *Appl.Catal. B: Environ.*, 2000,25(4):257~265.
- [15] Mori T, Suzuki J, Fujimoto K et al. *Appl.Catal. B: Environ.*, 1999,23(4):283~289.
- [16] Texier I, Giannotti C, Malato-Rodriguez S et al. *Catal. Today*, 1999,54(3):297~307.
- [17] Gall R D, Hill C L, Walker J E. *Chem.Mater.*, 1996,8:2523.
- [18] Kozhevnikov I V, Kloestra K R, Sinnema A et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996,114(3):287~298.
- [19] Hong S S, Moffat J B. *Appl.Catal. A: General*, 1994,109(1):117~134.
- [20] Kamada M, Kera Y. *Chem. Lett.*, 1991, 238(10):1831~1834.
- [21] Gratzel M, Thampi K R, Kiwi J. *J. Phys. Chem.*, 1989,93(10):4128~4132.
- [22] Premkumar J, Ramarj R. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999,142(2):153~162.
- [23] Anpo M, Shima T, Kodama S et al. *J. Phys. Chem.*, 1987,91(13):4305~4310.
- [24] Zhang Q, Gao L, Guo J. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2000,26(3):207~215.
- [25] Saadoun L, Ayllon J A, Peral J et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1999,21(4):269~277.
- [26] Ohtani B, Ogawa Y, Nishimoto S I. *J. Phys. Chem. B*, 1997,101(19):3746~3752.
- [27] Takahashi M, Mita K, Toyuki H et al. *J.Mater. Sci.*, 1989,24(2):243.
- [28] Kato K, Tsuzuki A, Taoda H et al. *J.Mater. Sci.*, 1994,29:5911.
- [29] 韩兆慧, 赵化侨. *化学进展*, 1999,11(1):1~10.
- [30] Sumita T, Otsuka H, Kubota H et al. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 1999,148(3):758~761.
- [31] Wiggins M D, Nelson M C, Aita C R. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1996,14(4):772.
- [32] Venezia A M, Palmisano L, Schiavello M. *J. Solid State Chem.*, 1995,114(3):364~368.
- [33] Gonzalez-Elipse A R, Munuera G, Espinos J P. *Surf. Sci.*, 1989,220(3):368~380.
- [34] Ivanova O P, Naumkin A V, Vasilyev L A. *Vaccum*, 1994,46(2):363.
- [35] Sheng J, Shivalingappa L, Karasawa J et al. *Vaccum*, 1998,51(4):623~627.
- [36] Yumoto H, Inoue T, Li S J et al. *Thin Solid Films*, 1999,345(1):38~41.
- [37] Sirisuk A, Hill Jr C G, Anderson M A. *Catal. Today*, 1999,54(1):159~164.
- [38] Lichtin N N, Avudathai M. *Environ. Sci. Technol.*, 1996,30(6):2014~2020.
- [39] Sunada F, Heller A. *Environ. Sci. Technol.*, 1998,32(2):282~286.
- [40] Shifu C. *Environ. Sci.*, 1996,17(1):33~35.
- [41] Takeda N, Iwata N, Torimoto T et al. *J. Catal.*, 1998,177(2):240~246.
- [42] Xu Y, Langford C H. *J. Phys. Chem.*, 1995,99(29):11501~11507.
- [43] Xu Y, Langford C H. *J. Phys. Chem. B*, 1997,101(16):3115~3121.
- [44] Zhu C M, Wang L Y, Kong L R et al. *Chemosphere*, 2000,41(3):303~309.
- [45] Hara K, Sayama K, Arakawa H. *Appl. Catal. A: General*, 1999,189(1):127~137.
- [46] Yamashita H, Ichihashi Y, Harada M et al. *J. Catal.*, 1996,158(1):97~101.
- [47] Obuchi E, Hashimura M, Tanaka J et al. *Proceedings of the 1996 Asia-Pacific Chemical Reaction Engineering Forum,II*, 145~150.
- [48] Shiraishi F, Fukinbara S, Imai K et al. *Celss. J.*, 1996,9:19~25.
- [49] Obuchi E, Sakamoto T, Nakano K et al. *Chem. Engin. Sci.*, 1999,54(10):1525~1530.
- [50] Yoneyama H, Torimoto T. *Catal. Today*, 2000,58(3):133~140.
- [51] Ray A K. *Chem. Engin. Sci.*, 1999, 54(15):3113~3125.
- [52] Obee T N, Brow R T. *Environ. Sci. Technol.*, 1995,29(5):1223~1231.
- [53] Haarstrick A, Kut O M, Heinzle E. *Environ. Sci. Technol.*, 1996,30(3):817~824.
- [54] Peill N J, Hoffmann M R. *Environ. Sci. Technol.*, 1996,30(9):2806~2812.
- [55] Franke R, Franke C. *Chemosphere*, 1999,39(15):2651~2659.