

文章编号: 1000-6524(2003)04-0332-07

# 孕育光催化活性的天然含钒金红石矿物学特征

李 宁, 鲁安怀, 秦 善, 王河锦, 李巧荣, 刘 娟

(北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

**摘 要:** 天然含钒金红石平均含  $V_2O_5$  可达 1.22%,  $Fe_2O_3$  0.39%,  $ZnO$  0.35%,  $CuO$  0.22%, 这些金属离子可替代八面体中  $Ti^{4+}$ 。V 以 5 价形式存在, 配位多面体呈三方双锥, 其在晶格内部对 Ti 的替代导致晶格畸变, 打破了配位多面体原有的八面体对称而呈四方双锥的几何形态, 并产生结构微应力。透射电镜研究表明, 该天然金红石结构内部存在位错、晶界等缺陷, 可以成为光催化活性位。对其进行受力、受热以及微波辐射等改性作用后, 晶胞发生不同程度的膨胀, 可能导致晶格畸变及应变能增加, 进一步促进光催化活性。研究表明, 该天然含钒金红石孕育有良好的光催化活性。

**关键词:** 天然含钒金红石; 矿物学特征; 结构缺陷; 光催化活性; 环境矿物学

中图分类号: P578.4<sup>+</sup>7

文献标识码: A

## Mineralogical characteristics of natural vanadiferous rutile gestating photocatalytic activity

LI Ning, LU An\_huai, QIN Shan, WANG He\_jin, LI Qiao\_rong and LIU Juan

(School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** There exists isomorphous replacement in the rutile structure, and the most prominent feature is the average content of oxides, being 1.22%, 0.39%, 0.35% and 0.22% for  $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$  and  $CuO$  respectively. They substitute  $Ti^{4+}$  in octahedra. The valence of V is 5, and its polyhedron is trigonal bipyramid, which causes the lattice distortion, breaks the raw octahedron symmetry into square bipyramid, and produces the microstrains in the structure. TEM study shows the defects in rutile, which can result in the photocatalytic active location. The crashing, heating and microwave radiation can cause the expansion of the lattice volumes, lattice distortion and increase of energy, promoting photocatalytic activity. It is certain that the natural rutile can gestate good photocatalytic activity.

**Key words:** natural vanadiferous rutile; mineralogical characteristics; structure defect; photocatalytic activity; environmental mineralogy

多相光催化氧化法是近年来日益受重视的污染治理新技术(Pelizzetti & Schiavello, 1988)。在诸多光催化氧化剂中  $TiO_2$  因具有稳定性好、光催化活性强、对人体无害等性质被公认为是目前最佳光反应催化剂。在对  $TiO_2$  光催化剂的研究中, 主要对象是合成的锐钛矿型  $TiO_2$ , 而金红石型  $TiO_2$  被认为几乎没有催化活性(贺北平等, 1993; 李琳, 1994; 魏宏斌等, 1994; 胡春等, 1995; 王俭, 1995; 冯乃谦等, 1999; 尹荔松等, 2000; Ishibashi *et al.*, 2000; Toyoda *et al.*, 2001)。由于  $TiO_2$

光催化剂带隙较宽(3.0~3.2 eV), 其光谱响应范围较窄, 难以有效利用太阳光; 同时迁移到表面的光生电子和空穴既能参与并加速光催化反应, 也能因复合而降低光催化活性, 因此在锐钛矿型  $TiO_2$  表面沉积贵金属、掺杂离子及制作复合半导体等(张彭义等, 1997), 以改变表面结构与性质, 促进  $TiO_2$  中光生电子与空穴的有效分离, 使其具有更宽的光谱响应性与更强的光催化活性, 是当前竞相研究的课题(Asahi *et al.*, 2001)。多数研究者认为在  $TiO_2$  中掺杂 V 和 Fe 离子可以提

收稿日期: 2003-03-30; 修订日期: 2003-05-19

基金项目: 国家重大基础研究前期专项资助项目(2001CCA02400); 国家自然科学基金资助项目(40172022)

作者简介: 李 宁(1978-), 女, 硕士生, 研究方向为环境矿物材料。

高其光催化活性(Depero, 1993; Depero *et al.*, 1994; Jimmy *et al.*, 1997; 余锡宾等, 2000; Cristallo *et al.*, 2001; 于向阳等, 2001)。对合成金红石型 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性研究也有报道(Kim, 2001), 表明经改性的合成金红石型 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性比锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 强, 并且在利用太阳能方面也更具优势。本文即以天然含钒金红石为研究对象, 对其进行系统矿物学研究, 为其在光催化性能方面的研究提供帮助。

## 1 实验方法

该天然金红石样品取于某地基性-超基性岩中的金红石矿床。主要矿石矿物为金红石, 较粗大, 粒度 0.1~1.0 mm, 呈暗红色, 半金属光泽。其次为磷灰石。矿石中 TiO<sub>2</sub> 含量为 2.37%, 采用重选-磁选选矿工艺获得精矿含 TiO<sub>2</sub> 92.54%。将 0.1~1.0 mm 粒状金红石原样在球磨机中分别磨碎到 70~80 μm 和 10~30 μm 两种粒度, 分别记为样品 A 和样品 B。将样品 A 和样品 B 在 KD21B\_A2 型民用微波炉中进行微波辐射, 辐射强度采用 P9 档(额定功率的 90%), 辐射时间 50 min, 辐射后的样品分别记为 WA 和 WB。

天然金红石单矿物原样的电子探针微区化学成分分析由中国地质大学(北京)电子探针实验室采用日本电子公司 JCXA\_733 测定。单晶 X 射线衍射实验由中国地质大学(北京)单晶 X 射线衍射室使用 BRUKER SMART APEX CCD 面探测器衍射仪测定, MoK $\alpha$  射线, 石墨单色器, 晶体与 CCD 距离 50.07 mm, 管压 50 kV, 管流 30 mA, 最大  $\theta$  角 26.37°, 扫描范围 0~180°, 扫描步长 0.3°, 曝光时间 10 s。透射电镜测试在北京大学物理学院电镜室进行, 使用日本日立公司的 H-9000NAR 型透射电镜, 加速电压 300 kV。差热分析测试采用北京大学化学系 Dupont 1090B 仪器测定, 在空气中加热温度范围 25~1400 °C, 升温速率 10 °C/min。

粉碎样品的常温粉晶 X 射线衍射分析和原位粉晶 X 射线衍射分析由北京大学化学系 X 射线粉晶衍射实验室采用日本理学 Rigaku Bmax 2400 Bruker D8 Advance 衍射仪完成, Cu 靶, 强度收集范围 20~80°, 步长 0.02°, 连续扫描。利用 Powder X 软件对衍射数据进行分析, 去除 XRD 图谱背景, 过滤 K $\alpha_2$  射线、光滑谱线, 同时利用单晶 X 射线衍射数据作为

标准, 对各个衍射峰进行指标化。根据指标化的衍射峰数据, 利用 UniteCell 软件对衍射数据进行晶胞参数的计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学成分特征

该天然金红石单矿物电子探针微区化学成分分析结果见表 1。金红石中 TiO<sub>2</sub> 平均含量为 96.49%, 表明在金红石晶体结构中由氧原子作六方最紧密堆积组成的八面体中存在 Ti 原子位置被其他元素所占据的现象。鉴于金红石的理想化学式为 TiO<sub>2</sub>, 故以氧原子总数 2 为标准, 以电子探针微区化学成分分析结果为依据, 计算得到该天然金红石的平均晶体化学式为 (Ti<sub>0.971</sub> V<sub>0.022</sub> Zn<sub>0.005</sub> Fe<sub>0.004</sub> Cu<sub>0.002</sub> Al<sub>0.003</sub> P<sub>0.003</sub> Nb<sub>0.002</sub> Si<sub>0.002</sub> Na<sub>0.002</sub> Co<sub>0.001</sub> Ca<sub>0.001</sub> Ni<sub>0.001</sub>)<sub>1.019</sub> O<sub>2</sub>, 可以看出元素的类质同像替代十分明显。阳离子总数高于 1, 说明氧不足, 有氧空位的存在。Menetrey 等(2003)对金红石(110)面的 STM 研究结果也证实了这一点, 同时还证明表面存在的 Ti 有 5.6 两种配位形式。理论上 Ti<sup>4+</sup> 与 V<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 的六次配位离子半径接近, 分别为 0.69、0.62、0.69、0.63 Å 在金红石晶体结构中它们之间具有相互替代的基础(饶东生, 1996)。

该天然金红石中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 平均含量可达 1.22%, 平均 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.39%, ZnO 0.35%, CuO 0.22%。V、Fe、Zn、Cu 都是近年来国际上对 TiO<sub>2</sub> 进行掺杂改性采用较多的微量元素, 对提高金红石光催化活性大有益处(Depero, 1993; Depero *et al.*, 1994; Jimmy *et al.*, 1997; 余锡宾等, 2000; Cristallo *et al.*, 2001; 于向阳等, 2001)。该天然金红石主要杂质元素为 V, 正好迎合光催化剂改性研究方向。Depero 等(1994)认为 V 易于形成配位数低于 6 的配位形式, 其不同的氧多面体的几何配位形式对其电子构型有影响, 决定 V 在 TiO<sub>2</sub> 结构中的价态。当 V 为 5 价时呈典型三方双锥的配位形式较为稳定, 并认为 V 的掺入会导致结构微应力的增加, 加热会导致体系微应力的释放。XPS 研究结果(另文发表)证实该天然金红石结构中并没有 4 价 V 的存在, 因此可以断定 V 以 5 价形式呈三方双锥配位。杂质离子的本质在于控制 TiO<sub>2</sub> 的化学配比, 从而提高晶格内部和表面的氧空位(Depero, 1993)。从光催化机理角度

表 1 金红石化学成分分析  
Table 1 Chemical analyses of rutile

*w<sub>B</sub>* / %

样品	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	CuO	PbO	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO	HgO	AsO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TaO
No. 1	95.75	1.36	0.45	0.40	0.00	0.27	0.00	0.01	0.00	0.02	0.28	0.06
No. 2	96.34	1.31	0.29	0.06	0.00	0.24	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
No. 3	97.37	0.99	0.43	0.20	0.00	0.56	0.38	0.01	0.02	0.00	0.15	0.00
样品	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	CoO	NiO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	总和
No. 1	0.30	0.28	0.00	0.30	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	99.34
No. 2	0.00	0.00	0.00	0.04	0.23	0.09	0.26	0.00	0.10	0.12	0.00	99.12
No. 3	0.33	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	100.55

看,表面氧空位的集中和增加易于氧在金红石表面的吸附,结果电子与表面吸附的氧发生反应增强,实现TiO<sub>2</sub>半导体粒子的光生电子和空穴的分离,促进光催化活性。从表1中还可以看出,该天然金红石中Pb、Cr、Cd、Hg、As等有毒有害元素含量极低,可避免对处理水体的二次污染,体现了天然矿物具有良好的环境协调性特征(鲁安怀,1997)。

## 2.2 晶体结构特征

单晶X射线衍射实验得出该天然金红石的晶体结构参数为:四方晶系, $P4_2/mnm$ ;  $a_0 = b_0 = 4.5898(11) \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 2.9572(9) \text{ \AA}$ ,  $V_0 = 62.30(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ , 原子坐标为Ti(0, 0, 0), O(0.8054, 0.8054, 0.5000)。

金红石的晶体结构是一个已知结构。从键长和键角的测定并结合金红石晶体结构图可知,该八面体赤道边长为1.9445(14) nm,两极长为1.983(2) nm。从赤道平面的O—Ti—O键角可以看出,其夹角为99°/81°,与规则的90°/90°存在偏差,说明该八面体有一定扭曲,即其配位形式不呈八面体对称,而呈四方双锥对称。该结论与Depero(1993)认为Ti在金红石结构中呈四方双锥配位的结论完全一致。单晶X射线衍射分析证实[TiO<sub>6</sub>]八面体存在畸变,加上杂质离子对Ti的替代,说明该金红石晶体结构孕育了大量畸变,从而导致金红石的表面缺陷,为光催化反应的进行提供了天然的活性位。

## 2.3 超微结构特征

### (1) 衍射图分析

金红石原样衍射图见图1。根据衍射基本公式计算可得各衍射环对应的 $d$ 值(衍射常数为 $20.98 \text{ mm} \cdot \text{ \AA}$ )。对多晶衍射环的指标化见表2,由此指标化的晶面指数与X射线粉末衍射图谱指标化指数有很好的吻合。单晶的衍射点呈六方对称,从图1D中可以看较为清晰。图1C中的衍射斑点有些变形,这是由内部结构缺陷造成的。在图1C、图1D中还可以见到衍射强度较弱的菱形对称(夹角为66°/114°)的超点阵结构。图1A中除了有超点阵结构存在外,其中有部分点定向地拉出细线,可能是由层错和微孪晶造成衍射面位向与精确布拉格条件的偏差而造成的(周玉等,1997)。

### (3) 高分辨图分析

金红石主要呈粒状,图2A中某些颗粒具有四方对称的生长习性,这与金红石的结晶习性一致。图3A中夹角为66°的两个方向间距测量结果相同,均为0.25 nm;图3D中在夹角为114°的两个方向上细晶面条纹间距均为0.25 nm,粗间距为0.75 nm(其夹角66°和114°等效);图3B中夹角为90°的两个方向上的间距均为0.35 nm。夹角为66°/114°对应着晶体结构中的菱形对称的超结构的夹角。图3A和图3D中细的晶格条纹间距为0.25 nm,粗的为0.75 nm,是细条纹的3倍。晶格条纹出现不同周期的现象与衍射图中观察到的超点阵是相符合的。大条纹包含小条纹,对应的衍射像中的强弱斑点相间排列。推测该金红石结构中的部分阳离子Ti被其

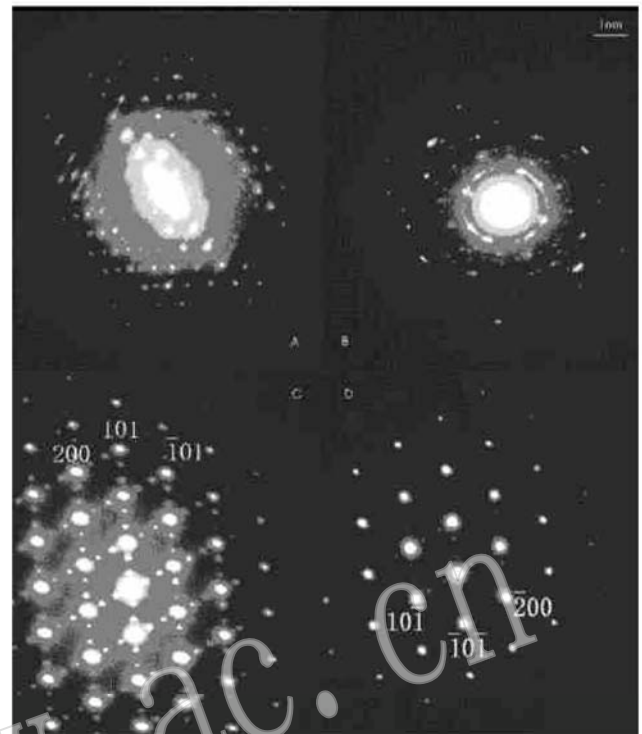


图1 金红石原样衍射图

Fig. 1 Diffraction photographs of raw rutile

表2 各衍射环的晶面间距计算

Table 2 Space between faces of diffraction rings

环数	R/mm	$d_{\text{cal}}/\text{nm}$	$d_{\text{obs}}/\text{nm}$	hkl
1	6.45	0.3253	0.3245	110
2	8.15	0.2574	0.2486	101
3	12.95	0.1620	0.1623	220
4	15.40	0.1362	0.1407	102

$d_{\text{cal}}$ 为经衍射公式计算得出的值; $d_{\text{obs}}$ 为标准金红石衍射数据。

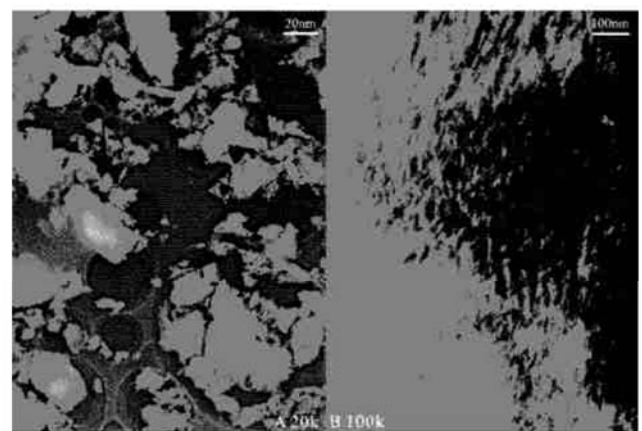


图2 金红石原样形貌像

Fig. 2 SA photographs of raw rutile

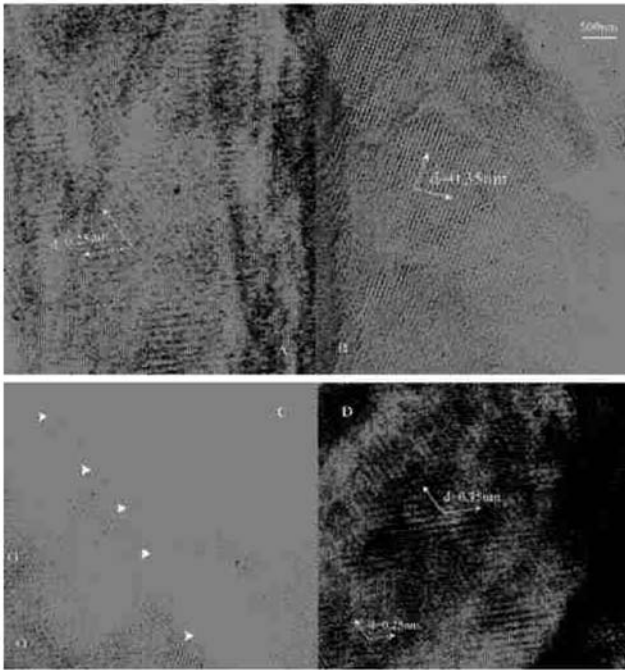


图 3 金红石原样高分辨图  
Fig. 3 HREM photographs of raw rutile

他杂质离子(如 V、Fe、Cu 和 Zn 等)的替代是导致其调制结构形成的主要因素,也有可能是部分氧原子存在不同程度的位移以及占位有序度的变化等造成(吴秀莲等,2000)。在图 3C 中箭头所指为结构中的位错,表现为不连续的原子面存在,观察到的是位错附近的晶格畸变引起的相位衬度(进藤大辅等,1998)。

2.4 受力效应在晶体结构上的反映

从样品 A 和 B 的常温 X 射线粉晶衍射分析结果(图 4)可以看出, A、B 谱线所对应晶型为金红石型,没有发现有其他物相如  $V_2O_5$ 、FeO、CuO 和 ZnO 等衍射峰,更进一步说明它们是以替代离子的形式进入金红石晶格的,而不是机械混入物。

根据上述分析结果进行晶胞参数计算,发现该金红石样品经粉碎受力作用后,  $a_0$ 、 $c_0$  和  $V_0$  均增大,样品 A 体积增加了 0.37%,样品 B 则增加了 0.29%,表明金红石晶胞发生了膨胀,类似于矿物破裂面上所发生的弛豫现象(鲁安怀,2001)。晶胞体积或晶格膨胀程度对  $TiO_2$  光催化活性有重要影响(岳林海等,2000)。在有较大晶格膨胀性的晶体中,可能存在着较大的晶格畸变和应变能,晶格表面的氧原子容易逃逸而起到空穴捕获作用,导致其具有额外的光生电子捕获途径,增强了电子与表面吸附的氧发生反应,实现  $TiO_2$  半导体粒子的光生电子和空穴的分离,促进光催化活性。同时由于机械破碎产生的剪切力、冲击力、压力等会造成结构中的位错和移动,可以储存能量,形成机械力化学活化点,增加光催化剂的化学反应活性(田顺宝,1993;吴奇胜等,2001,2002)。因此金红石受力效应可促进其光催化活性的提高。

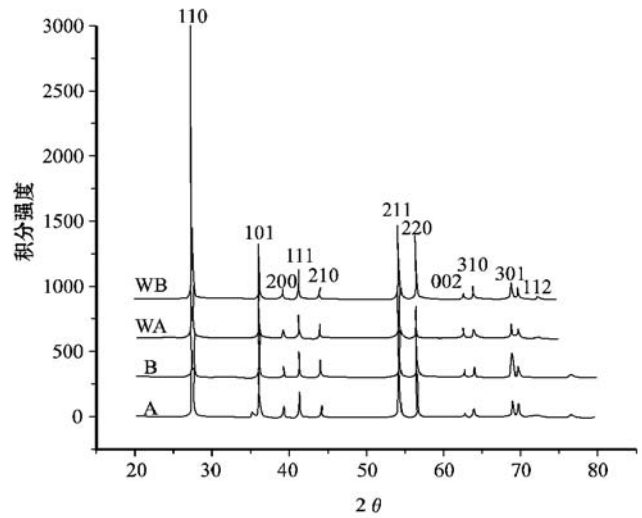


图 4 样品 A、B 与样品 WA、WB 的粉晶 X 射线衍射图谱  
Fig. 4 XRD patterns of raw samples A, B and microwave radiation samples WA, WB of rutile

2.5 差热分析特征

DTA 测试分析结果见图 5。天然金红石的标准差热图谱为近直线型(黄伯龄,1987),该天然含钒金红石的差热图谱中却出现了两个较为显著的吸热峰。84.45℃吸热峰是由吸附水引起,并且在 784~1030℃温度区间出现小型吸热峰(此时升温速率减慢为 2.935℃/min)。该吸热峰前后的基线几乎没有变化,表明吸热前后物质的热容没有发生变化(奚同庚等,1981),即还是金红石相。该吸热峰幅度较小,说明吸热量不大,也不足以使金红石发生相转变。

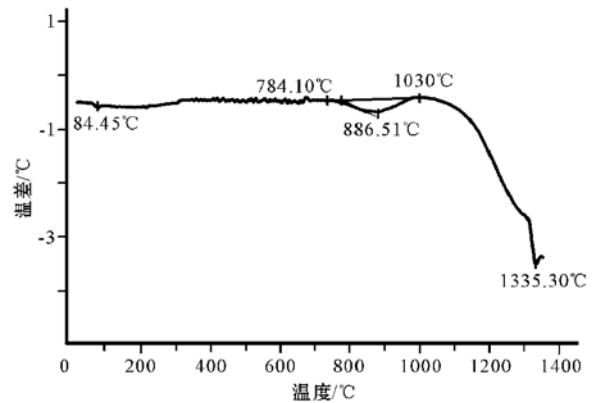


图 5 金红石的 DTA 图谱  
Fig. 5 DTA patterns of rutile

2.6 受热效应在晶体结构上反映

对该天然含钒金红石样品进行原位粉晶 X 射线衍射分析。将金红石样品持续升温,并参照 DTA 图谱指示的吸热峰,分别在 700、800、900、1000、1100℃保温 0.5 h,记录相应衍射谱图。衍射分析结果见图 6(其中 Q 表示用于内标的石

英)。从图6可以看出,随着温度逐渐升高,该金红石晶体结构没有发生变化,仍为金红石型,但2 $\theta$ 有向低角度漂移的趋势,也说明该金红石的晶胞具膨胀趋势。根据XRD分析结果进行晶胞参数计算,发现原位加热时金红石晶胞参数基本上随温度升高不断增大,在700、800、900、1000、1100℃的体积增加分别为0.93%、1.59%、1.66%、1.79%、2.13%。值得注意的是,在800、900、1000℃晶胞参数虽有增大趋势,但变化幅度不大,表现为一平台(图7)。这一温度区间正好对应DTA的吸热峰位置,表明该金红石在800~1000℃时所吸收的热量不是用来使其晶胞膨胀的,可能存在其他热效应机理。

系统分析受热金红石衍射峰强度变化特征可发现,随加热温度升高,衍射峰强度具有明显的变化规律。利用Powder

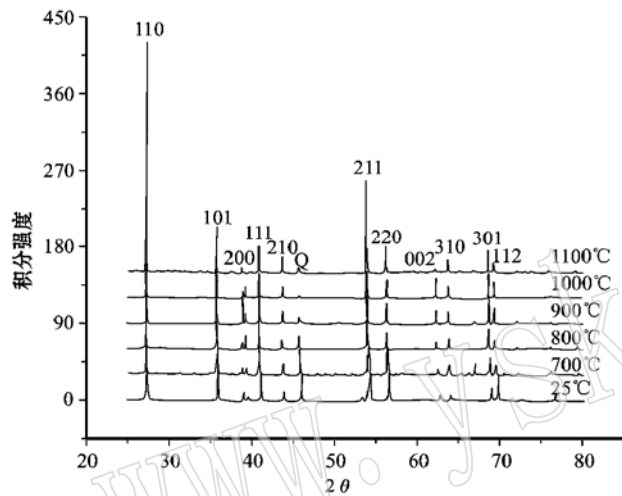


图6 金红石样品原位加热X粉晶衍射图谱  
Fig. 6 XRD patterns of rutile heated in situ

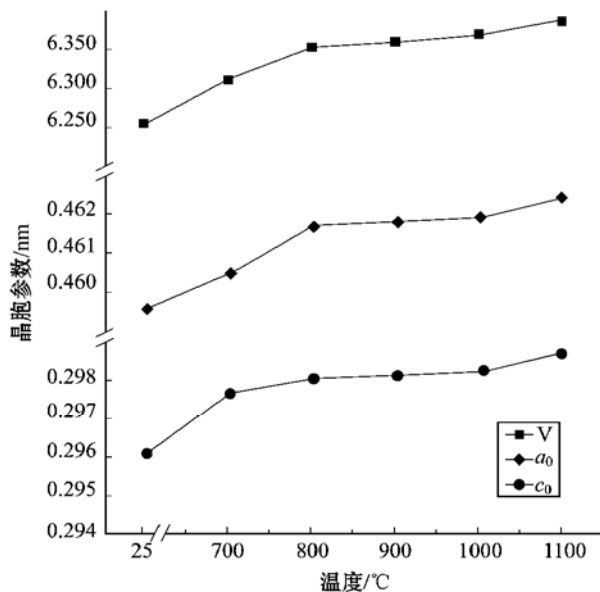


图7 原位加热金红石晶胞参数变化图  
Fig. 7 Lattice parameter variations of rutile heated in situ

er X 指标化的衍射峰数据可分析各个晶面的衍射积分强度变化规律。金红石晶体结构中(200)和(210)晶面在900℃时衍射积分强度较大,(002)、(110)、(101)、(310)和(301)晶面在1000℃时衍射积分强度较大(图8),说明在800~1000℃吸热作用主要用于使这些晶面进一步发育。

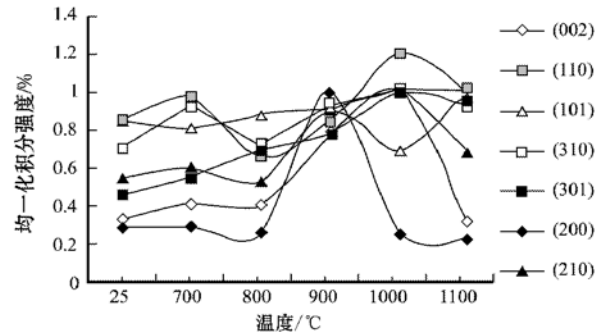


图8 受热金红石各晶面衍射积分强度变化图  
Fig. 8 Integral intensity variations of the face diffraction of heated rutile

Philip等(2001)对金红石(100)晶面的分析指出,只有满足化学计量比的晶面不会发生重构。如果晶面不够稳定,则需要重排或重构。由于该天然金红石的内部和表面存在缺陷,使其相应晶面不够稳定,存在着重排或重构的可能。当给系统提供一定能量,即对该金红石进行加热时,这些不够稳定的晶面就开始吸收外界给予的能量发生重排或重构。晶面衍射增强表明晶格出现异常的热振动,原子与平衡位置的符合程度增加说明这些对应晶面上的原子排布逐步规则化,晶格畸变有被修复的可能。这一变化的温度范围与DTA曲线上784~1030℃吸热峰十分吻合。该吸热峰幅度较小,从相变角度考虑,不足以使金红石晶型转变,可能是由于温度继续增加相应晶面发生重构所致,或者是由于加热导致杂质V引起的结构微应力的释放所致(Depero *et al.*, 1994)。但该吸热峰可用以支持金红石的再结晶作用。由于晶胞体积或晶格膨胀对TiO<sub>2</sub>光催化性起到了重要作用(岳林海等,2000),因此完全可以根据其晶胞膨胀变化对其进行相应的加热改性,获得膨胀程度较大的晶胞,从而提供额外的光生电子捕获途径,增强电子与表面吸附的氧发生反应,实现TiO<sub>2</sub>半导体粒子的光生电子和空穴的分离,促进光催化活性。

## 2.7 微波辐射在晶体结构上反映

微波能的传递与转化同材料的性质和结构密切相关(Jacob *et al.*, 1995)。微波与材料相互作用并在升温时产生特殊的热效应和非热效应,因而可以利用微波诱导催化反应进行(Kudra *et al.*, 1993)。为此,对天然含钒金红石进行微波辐射改性,对辐射样品WA和WB进行常温粉晶X射线衍射分析(图4)。从图4可以看出,金红石样品经过微波辐射后,其2 $\theta$ 偏移的幅度较小,峰的衍射强度变化也不大。说明该金红石样品经微波辐射后,其晶体结构没有发生根本的变化,均为金红石型物相。该金红石样品经过微波辐射后,其晶胞都较



未经微波辐射样品有所膨胀。这种膨胀现象的实质是天然含钒金红石中各种结构缺陷(如杂质离子、位错等)的存在影响材料对微波吸收(段爱红等, 1998), 说明该天然含钒金红石对微波具有一定的吸收能力, 可以接受微波加热, 并能有效地传递电磁能并将其转变为热能。

### 3 结 论

(1) 该天然金红石显著特征是  $V_2O_5$  平均含量可达 1.22%, 迎合了  $TiO_2$  光催化剂的改性方向。天然金红石中类质同像替代十分发育, 金属离子杂质的存在提高了对光生电子的俘获, 实现  $TiO_2$  半导体粒子的光生电子和空穴的有效分离, 孕育了良好的光催化活性。

(2) 天然金红石样品经粉碎后, 晶胞参数  $a_0$ 、 $c_0$  和  $V_0$  均增大, 体积增加 0.29% ~ 0.37%, 晶胞发生膨胀, 类似于矿物破裂面上所发生的弛豫现象。这些由于机械破碎而产生的破裂面具有比晶面和解理面更强的化学活性。

(3) DTA 图谱中热效应可能是由晶体结构中杂质 V 引起的结构微应力释放、相应晶面发生重构或重排或者发生再结晶作用所致, 加热后晶胞膨胀程度较大(体积增加 1.79% ~ 2.13%), 可能存在较大的晶格畸变和应变能, 导致晶格表面的氧原子容易逃逸, 以增加表面氧空位, 促进光催化活性。

### References

- Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* 2001. Visible light photocatalysis in nitrogen doped titanium oxides [J]. *Science*, 293(528): 269.
- Cristallo G, Roncari E, Rinaldo A, *et al.* 2001. Study of anatase-rutile transition phase in monolithic catalyst  $V_2O_5/TiO_2$  and  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  [J]. *Applied Catalysis A*, 209: 249~ 256.
- Depero L E. 1993. Coordination geometry and catalytic activity of vanadium on  $TiO_2$  surfaces [J]. *Journal of Solid Chemistry*, 103: 528~ 532.
- Depero L E and Paolo B. 1994. Microstructural study of vanadium-titanium oxide powders obtained by laser-induced synthesis [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 111: 247~ 252.
- Feng Naiqian and Yan Jianhua. 1999. The study of photocatalytic building materials [J]. *Journal of Material*, 13(3): 39~ 40 (in Chinese).
- He Beiping, Wang Zhansheng and Zhang Xihui. 1993. Study actuality and development of photocatalytic oxidation organic substance with semiconductor [J]. *Environmental Science*, 15(3): 80~ 83 (in Chinese with English abstract).
- Hu Chun, Wang Yizhong and Tang Hongxiao. 1995. Theory and practices in heterogeneous photocatalytic oxidation [J]. *Advances in Environmental Science*, 3(1): 55~ 62 (in Chinese).
- Huang Boling. 1987. DTA Identification Manual of Mineral [M]. Beijing Science Publication Company (in Chinese).
- Ishibashi K, Fujishima A, Watanabe T, *et al.* 2000. Generation and deactivation processes of superoxide formed on  $TiO_2$  film illuminated by very weak UV light in air or water [J]. *J. Phys. Chem., B*, 104: 4934~ 4938.
- Jacob J and Chia J H L. 1995. Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials [J]. *Journal of Materials Science*, 30: 5321~ 5327.
- Jimmy C Y, Lin J and Rayund W M K. 1997. Enhanced photocatalytic activity of  $Ti_{1-x}V_xO_2$  solid solution on the degradation of acetone [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry* 111: 199~ 203.
- Kim Sun\_Jae. 2001. Photocatalytic effects of rutile phase  $TiO_2$  ultrafine powder with high specific surface area obtained by a homogeneous precipitation process at low temperatures [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22(1/2): 63~ 74.
- Kudra T, Raghavan G S V and Van de Voort F R. 1993. Microwave heating characteristics of rutile [J]. *Journal of Applied Physics*, 37(9): 4534~ 4540.
- Li Lin. 1994. Application of heterogeneous photocatalysis in water purification [J]. *Advances in Environmental Science*, 2(6): 23~ 31 (in Chinese).
- Liu Ansheng (Translation). 1998. High-resolution Electron Microscopy of Material Analysis [M]. Beijing: Metallurgy Industry Publication Company (in Chinese).
- Lu Anhuai. 1997. Discuss of study direction of environmental mineral material [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 16(3): 184~ 189 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: Natural self-purification of inorganic minerals [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 371~ 381 (in Chinese with English abstract).
- Menetrey M, Markovits A and Minot C. 2003. Reactivity of a reduced metal oxide surface: hydrogen, water and carbon monoxide adsorption on oxygen defective rutile  $TiO_2(110)$  [J]. *Surface Science*, 524: 49~ 62.
- Pelizzetti E and Schiavello M E. 1988. Photocatalysis and Environment, Trends and Application [M]. Kluwer Academic Publishers.
- Philip J D. 2001. The structure of the reduced rutile  $TiO_2(110) 1 \times 3$  reconstruction [J]. *Surface Science*, 479: 375~ 381.
- Rao Dongsheng. 1996. Silicate Physical Chemistry (revision) [M]. Beijing: Metallurgy Industry Publication Company (in Chinese).
- Serpone N and Pelizzetti E. 1989. Photocatalysis: Fundamentals and Applications [M]. New York: John Wiley & Sons.
- Tian Shunbao. 1993. Inorganic Material Chemistry [M]. Beijing: Science Publication House (in Chinese).
- Toyoda T, Taira R, Shen Q, *et al.* 2001. Photoacoustic spectra of mixed  $TiO_2$  ultrafine powders with rutile and anatase structures [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40: 3587~ 3590.
- Wang Jian. 1995. Study advance of photocatalytic degradation for water treatment [J]. *Advances in Environmental Science*, 3(3): 41~ 44 (in Chinese).
- Wei Hongbin, Li Tian and Yan Xushi. 1994. Photocatalysis oxidation of organic contamination in water [J]. *Advances in Environmental Sci-*

- ence, 2(3): 50~ 56(in Chinese).
- Wu Qisheng, Gao Shujun, Zhang Shaoming, *et al.* 2002. Research on the mechanochemistry of rutile TiO<sub>2</sub> by X-ray diffraction analysis [J]. *Materials Science & Engineering*, 20(2): 220~ 224(in Chinese).
- Wu Qisheng, Li Yuhua, Gao Shujun, *et al.* 2001. Nano-crystalline rutile TiO<sub>2</sub> prepared by mechanochemistry[J]. *Journal of Nanjing University of Chemical Technology*, 23(6): 14~ 17(in Chinese).
- Wu Xiulian, Mou Tao and Han Yujing. 2000. TEM analysis of Rutile microstructure in metamorphic rock[J]. *J. Chin. Electr. Microsc. Soc.*, 19(4): 489~ 490(in Chinese).
- Xi Tonggeng. 1981. *Heat Physical Property of Inorganic Material*[M]. Shanghai: Shanghai Technology Publication Company(in Chinese).
- Yin Lisong and Shen Hui. 2000. Research progress and application of photocatalysis of TiO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Material*, 14(12): 23~ 25(in Chinese).
- Yu Xiangyang and Cheng Jijian. 2001. Photocatalytic activities of iron and chromium ion doped TiO<sub>2</sub> films[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 16(4): 742~ 746(in Chinese).
- Yu Xibin, Wang Guihua, Luo Yanqing, *et al.* 2000. Preparation of TiO<sub>2</sub> complex particles doped metal ions and their photocatalytic reactivity for the degradation of tetracycline[J]. *Journal of Shanghai Teachers University (Natural Sciences)*, 29(1): 75~ 82(in Chinese).
- Yue Linhai, Shui Sen, Xu Zhude, *et al.* 2000. The A-R transformation and photocatalytic activities of mixed TiO<sub>2</sub> rare earth oxides[J]. *Journal of Zhejiang University(Sciences Edition)*, 27(1): 69~ 74(in Chinese with English abstract).
- Zhang Pengyi, Yu Gang and Jiang Zhanpeng. 1997. Review of semiconductor photocatalyst and its modification[J]. *Advances in Environmental Science*, 5(3): 1~ 10(in Chinese).
- Zhou Yu and Wu Gaohui. 1997. *Material Analysis and Testing Technology—XRD and EM Analysis*[M]. Haerbin: Haerbin Industry University Publication Company(in Chinese).
- 贺北平, 王占生, 张锡辉. 1993. 半导体光催化氧化有机物的研究现状及发展趋势[J]. *环境科学*, 15(3): 80~ 83.
- 胡春, 王怡中, 汤鸿霄. 1995. 多相光催化氧化的理论和实践发展[J]. *环境科学进展*, 3(1): 55~ 62.
- 黄伯龄. 1987. *矿物差热分析鉴定手册*[M]. 北京: 科学出版社.
- 进藤大辅, 平贺贤二(刘安生译). 1998. *材料评价的高分辨电子显微方法*[M]. 北京: 冶金工业出版社.
- 李琳. 1994. 多相光催化在水污染治理中的应用[J]. *环境科学进展*, 2(6): 23~ 31.
- 鲁安怀. 1997. 环境矿物材料研究方向探讨[J]. *岩石矿物学杂志*, 16(3): 184~ 189.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 371~ 381.
- 饶东生. 1996. *硅酸盐物理化学(修订版)*[M]. 北京: 冶金工业出版社.
- 田顺宝. 1993. *无机材料化学*[M]. 北京: 科学出版社.
- 王俭. 1995. 用于水处理技术的光催化降解法的研究进展[J]. *环境科学进展*, 3(3): 41~ 44.
- 吴秀莲, 牟海, 韩郁馨. 2000. 变质岩中金红石晶体超微结构的电子显微镜研究[J]. *电子显微学报*, 19(4): 489~ 490.
- 魏宏斌, 李田, 严熙世. 1994. 水中有机污染物的光催化氧化[J]. *环境科学进展*, 2(3): 50~ 56.
- 吴奇胜, 李玉华, 高树军, 等. 2001. 机械力化学法制备金红石型 TiO<sub>2</sub> 纳米晶体[J]. *南京化工大学学报*, 23(6): 14~ 17.
- 吴奇胜, 高树军, 张少明, 等. 2002. 金红石型 TiO<sub>2</sub> 机械力化学变化 XRD 研究[J]. *材料科学与工程*, 20(2): 220~ 224.
- 奚同庚. 1981. *无机材料热物性学*[M]. 上海科学技术出版社.
- 尹荔松, 沈辉. 2000. 二氧化钛光催化研究进展及应用[J]. *材料导报*, 14(12): 23~ 25.
- 余锡宾, 王桂华, 罗衍庆, 等. 2000. TiO<sub>2</sub> 微粒的掺杂改性与催化活性[J]. *上海师范大学学报*, 29(1): 75~ 82.
- 于向阳, 程继健. 2001. 铁、铬离子掺杂对 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性的影响[J]. *无机材料学报*, 16(4): 742~ 746.
- 岳林海, 水森, 徐铸德, 等. 2000. 稀土掺杂二氧化钛的相变和光催化活性[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 27(1): 69~ 74.
- 张彭义, 余刚, 蒋展鹏. 1997. 半导体光催化剂及其改性技术进展[J]. *环境科学进展*, 5(3): 1~ 10.
- 周玉, 武高辉. 1997. *材料分析测试技术——材料 X 射线衍射与电子显微分析*[M]. 哈尔滨工业大学出版社.

## 附中文参考文献

- 段爱红, 毕先钧, 阚家德, 等. 1998. 金属氧化物吸收微波辐射的能力与其结构的关系[J]. *云南化工*, 2: 34~ 36.
- 冯乃谦, 严建华. 1999. 光催化建材的发展状况[J]. *材料导报*, 13