

文章编号: 1000-6524 (2003) 04-0339-06

天然含钒金红石加热、淬火及电子辐射改性实验研究

刘娟, 鲁安怀, 郭延军, 李宁, 李巧荣, 郑佳

(北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 天然含钒金红石样品经过 1273K 加热、淬火和高能电子辐照处理后性质发生不同程度的变化。XRD 谱峰显示处理前后样品没有发生物相变化, 显微 IR 图谱证明原样、加热、淬火样品的表面有少量吸附水存在, 而辐射样品的显微 IR 图谱上没有检测到吸附水的吸收峰。用 XPS 分析比较了处理前后样品表面主要元素 Ti、O 和 V 的价态及含量, 结果表明, 原样经过处理后表面钒和氧的原子百分含量增加, 其中淬火样品表面吸附水和钒的含量相对于原样增加最为明显, 光催化活性相应较高; 加热样品表面的吸附水和钒的含量比原样稍有增加, 光催化活性与原样相当; 电子辐射样品表面钒的原子百分含量相对原样增加不明显, 而对水的吸附能力相对原样较低, 光催化效率也略低。

关键词: 天然含钒金红石; 淬火; 加热; 电子辐射; 改性

中图分类号: P578.4⁺7

文献标识码: A

An experimental study on the modification of natural vanadiferous rutile by heating, quenching and electron irradiation

LIU Juan, LU An_huai, GUO Yan_jun, LI Ning, LI Qiao_rong and ZHENG Jia

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

Abstract: The natural vanadiferous rutile was modified by heating, quenching and electron irradiation, and the different photoactivities of samples under different treatments were studied. XRD patterns of all samples reveal that all the treatments fail to result in new phases or any phase transition. In the IR spectra, there is a broad band at about 3400 cm^{-1} in non-modified, heating and quenching samples, which is attributed to the stretching vibrations of OH groups. The IR spectrum of the irradiated sample, however, shows no above-mentioned band. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) was used to study the change of chemical characteristics on the sample surfaces. The concentrations of oxygen and vanadium atoms increase with heating and quenching. This may be related to the increase of defects on the surface, which will add active sites for adsorption of water and hydroxyl groups. Accordingly, the photoactivities of these samples are distinctly improved. Unfortunately, electron irradiation fails to accelerate the photoactivity; on the contrary, it even somewhat slows down the process due to the reduction of adsorbed water and hydroxyl groups.

Key words: natural vanadiferous rutile; quenching; heating; electron irradiation; modification

自从 Fujishima 等(1972)发现受辐射的 TiO_2 表面能发生水的持续氧化还原反应以来, 半导体光催化技术引起了广泛关注, 特别是在有机废水治理方面日益受到重视(Fujishima *et al.*, 2000)。在众多半导体光催化材料中, TiO_2 因其化学性质稳定、光催化活性强、安全、价廉等优点成为应用研究的重点。但由于 TiO_2 禁带宽度较宽, 光谱响应范围窄, 利用太阳光的效率低(于向阳等, 2000; 卢城铁等, 2001), 而且光生电

子-空穴在向表面迁移过程中发生的复合反应会降低光催化效率(Ranjit *et al.*, 1999), 所以 TiO_2 光催化治理污染物基本上还停留在理论研究阶段, 要投入实际运用还有很多问题需要解决(贺北平等, 1994; Hoffmann *et al.*, 1995)。为了扩大 TiO_2 的光谱响应范围, 提高光生电子-空穴利用率, 许多研究者对 TiO_2 做了大量的改性研究, 提出了诸如贵金属沉积、离子掺杂等改性方法(Ohtani *et al.*, 1997; Sakata *et al.*, 1998;

收稿日期: 2003-07-31; 修订日期: 2003-09-29

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

作者简介: 刘娟(1978-), 女, 环境矿物材料研究方向硕士研究生。

Muraoka *et al.*, 2002)。虽然对于掺杂改性机理还有很多争论,但多数研究者认为适量掺杂钒离子可以提高光催化活性(Choi *et al.*, 1994; Yu *et al.*, 1997)。日本学者已研制出用离子注入法注入钒离子光催化剂,利用可见光引起光催化分解反应(黄汉生, 1998)。上述 TiO₂ 光催化的理论与应用研究主要集中在合成锐钛矿型 TiO₂ 方面,多数研究者认为锐钛矿型 TiO₂ 的光催化活性较高,而金红石型 TiO₂ 几乎没有催化活性(Nakaoka *et al.*, 1997)。但也有文献报道经改性的合成金红石型 TiO₂ 有较强的光催化活性,其活性受到制备方法、被降解有机物性质等因素影响(Sclafani *et al.*, 1990; Mills *et al.*, 1993)。此外,合成 TiO₂ 的生产存在工艺难度大、排放三废、生产流程长等问题(陈德彬, 1994),而天然金红石的环境协调性好,加工方便,不会引起二次污染,还含有钒等有益杂质成分以及结构缺陷,使其在光催化氧化方面可能有独特的优势(鲁安怀, 2001)。本文对天然金红石原样进行电子辐射、加热、淬火等改性实验,并结合各样品光催化活性改变的情况,对杂质钒、表面吸附水等因素对光催化活性的影响做了初步探讨。

1 实验过程

天然金红石样品采自某矿山,根据电子探针微区化学成分分析, TiO₂ 平均含量为 92.49%, V₂O₅ 平均含量为 1.22%, 还含少量 FeO(平均 0.39%)、ZnO(平均 0.35%)、CuO(平均 0.22%) 等杂质(李宁等, 2003)。

将粒径为 0.1~1.0 mm 的金红石颗粒用球磨机粉碎至 70~80 μm。样品在马弗炉中随炉升温至 1273K 后保温 1 h, 关掉电源后 10 min 取出样品自然冷却。淬火改性实验在北京科技大学材料与工程学院实验测试中心完成,样品在 20 kW 的马弗炉中随炉升温至所需温度,保温 5 min 后取出在不锈钢板上散开,用空气流(273K)冷却。淬火温度为 1273K。电子辐射改性实验利用北京师范大学低能核物理所的 BF₅ 电子直线加速器进行,电子束能量为 3~5 MeV,辐射剂量为 1066 KGy。XRD 测试采用北京大学化学系 X 射线粉晶衍射实验室的 Bruker D8 Advance 衍射仪进行,使用 Cu 靶,强度收集范围为 20~80°,步长 0.02,在常温下进行连续扫描。显微红外测试采用北京大学化学系分析测试中心的傅里叶变换红外光谱仪进行,型号为 Magna_IR 750,显微镜是 Nic_Plan IR Microscope,扫描次数 64,仪器分辨率为 8.000 cm⁻¹,光谱测量范围 4000~650 cm⁻¹。XPS 测试采用清华大学分析中心光电子能谱仪进行,型号 PHI_5300/ESCA,能量分辨率 0.8 eV,灵敏度 80K CPS,角分辨为 45°,分析室真空度 2.9×10⁻⁷ Pa,用仪器自带软件分析实验结果和图形处理。

2 结果及讨论

2.1 XRD 分析

各样品的 XRD 图谱中谱线对应的晶型均为金红石型,没

有发现第 2 相的衍射峰,说明天然金红石很稳定,经过电子辐射、加热、淬火等处理均不会发生相变,样品中的杂质没有以单独物相出现,而是存在于金红石晶格中。

2.2 显微 IR 分析

图 1 为各样品红外吸收图谱经基线校正后所得曲线。除辐照样品外所有样品的红外图谱中在 3400 cm⁻¹ 附近均出现较宽的吸收峰,该峰对应的是吸附水的 O—H 伸缩振动峰(Kumar *et al.*, 2000; Maldener *et al.*, 2001)。其中,对 A、B、C 3 条曲线的谱峰进行了具体分析,利用 origin 7.0 软件选择同样条件下作谱峰的基线去背后,积分求出原样、加热、淬火样品的谱峰面积分别为 171.9、170.9、180.5。由此可见,淬火样品的吸收峰面积明显大于其他样品,其表面吸附水量最多。加热样品和原样的吸收峰面积相当,说明加热样品表面吸附水的量和原样相当。辐射样品的红外吸收图谱中没有吸附水的峰,说明样品经过辐射处理后表面吸附水的能力降低,吸附量减少,没有达到检测限。

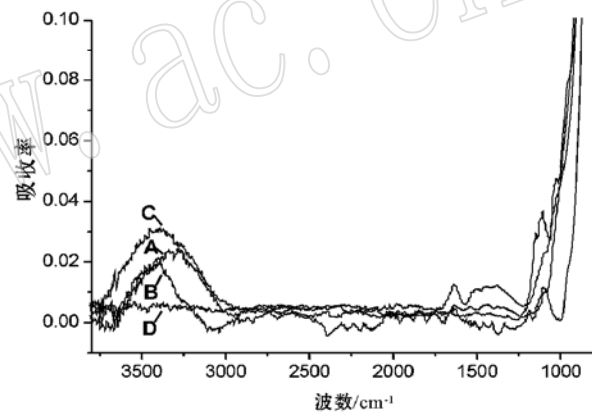


图 1 样品的显微红外图谱

Fig. 1 The IR spectra of samples

A—原样; B—加热样品; C—淬火样品

A—non-modified samples; B—heated samples; C—quenched samples; D—irradiated samples

2.3 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 分析

光催化剂的表面性质对催化活性有重要影响(Serpone *et al.*, 1999),所以用 X 射线光电子能谱研究经过各方法处理后样品表面化学性质的变化。下面对样品表面的主要元素 Ti、V、O 的谱线进行描述和分析。

Ti2p 峰 各样品的 Ti2p 峰(图 2)对应的结合能数值见表 1,与前人文献(Wagner *et al.*, 1979)中 Ti⁴⁺ 的双峰 Ti2p^{3/2} 为 458.5 eV、Ti2p^{1/2} 为 464.2 eV 数值一致,而且 Ti2p 峰的对称性好,没有出现低能端的肩峰,即没有检测到 456.7 eV 处的 Ti³⁺ 特征峰(Nicola *et al.*, 1999; Kumar *et al.*, 2000),说明处理样品表面的 Ti 主要仍以 Ti⁴⁺ 的高价态存在。

V2p 峰 由于 TiO₂ 的 O1s 峰部分与 V2p 峰的位置重合(Robba *et al.*, 1997),而且样品中钒的含量较少导致信号微

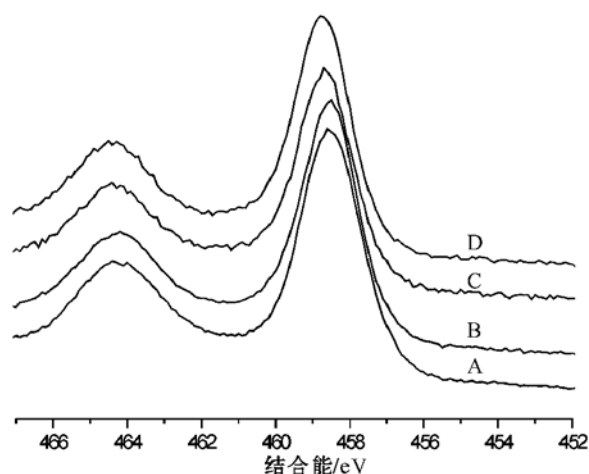


图 2 样品的 Ti2p 峰图谱

Fig. 2 Ti2p spectra of samples

A—原样; B—淬火样品; C—辐射样品; D—加热样品

A—non_modified samples; B—quenched samples;

C—irradiated samples; D—heated samples

弱(Bulushev *et al.*, 2002), 使对 V2p 峰的分析十分困难, 各样品的谱线中均没有标准的 V2p 双峰出现, 只是处理样品的谱线相对于原样在结合能 517 eV 处左右出现了不同程度的突起, 进一步对处理样品谱线 526~ 516 eV 区域进行分峰处理(图 3), 所得峰的结合能值为 517.6 eV 和 517.8 eV(见表 1), 这与 V₂O₅ 中 V2p^{3/2} 峰的结合能 517.6 eV (Wagner *et*

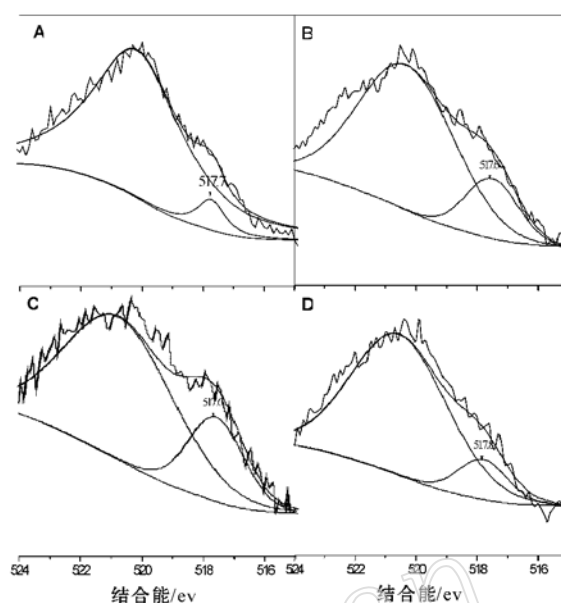


图 3 样品的 V2p^{3/2} 峰图谱

Fig. 3 The V2p^{3/2} peaks of samples

A—原样; B—加热样品; C—淬火样品; D—辐射样品

A—non_modified samples; B—heated samples; C—quenched samples; D—irradiated samples

al., 1979) 相近, 说明样品表面的钒是以 + 5 的高价态存在的。

O1s 峰 TiO₂ 标准的 O1s 峰应该尖锐且对称性好, 结合

表 1 样品的 Ti2p 和 V2p^{3/2} 峰结合能数值及各原子相对百分含量

Table 1 The binding energy of Ti2p and V2p^{3/2} peaks of samples and the concentration of various atoms on the surface

	结合能/eV			原子百分含量/%				
	Ti2p ^{3/2}	Ti2p ^{1/2}	V2p ^{3/2}	Ti	O	V	O/Ti	V/Ti
原 样	458.5	464.3	-	13.94	82.80	3.26	5.94	0.23
加热样品	458.6	464.3	517.6	11.27	84.81	3.92	7.53	0.35
淬火样品	458.8	464.5	517.6	10.08	85.83	4.10	8.51	0.41
辐射样品	458.8	464.5	517.8	11.94	84.60	3.46	7.08	0.29

能为 530.0 eV (Rahman *et al.*, 1999), 但是各样品检测到的 O1s 峰均不对称, 这是由多个峰叠加造成的。纳米 TiO₂ 的 XPS 结果中也出现过类似的 O1s 复合峰, 被证明是由晶格氧和吸附氧峰组成的(万海保等, 1999)。从样品的显微红外结果也可证实样品表面有少量吸附水, 因此可以推断样品 O1s 峰的不对称性是由表面物理和化学吸附水的氧峰造成的。参考相关文献(祝迎春等, 1994; 卢铁城等, 1996) 将 O1s 峰分为 530.3 531.8 和 533.2 eV 3 个峰, 分别对应 TiO₂ 的 O²⁻、化学吸附的 OH⁻ 和物理吸附的 H₂O(图 4)。

表面吸附水含量 从进一步求出的 O²⁻、OH⁻ 和 H₂O 百分比(表 2) 中可看出, 淬火样品的表面吸附水量(H₂O + OH⁻) 比原样明显增加, 而辐射样品的吸附水量却相对较少,

这和显微红外测试的结果一致。加热样品表面吸附水量比原样有所增加, 但是显微 IR 测试结果中加热样品和原样吸附水量却没有明显不同, 这可能是因为加热样品相对于原样表面吸附水的增量太小, 用精度不同的测试方法而引起的差异。

样品表面原子百分比 将各样品的 Ti_{2p}、V_{2p} 和 O_{1s} 峰分别积分求出面积后, 利用灵敏度因子法的公式(刘世宏等, 1988) 计算出各原子的表面百分含量(表 1)。由于计算时只考虑 Ti、O、V 3 种元素, 忽略其他含量较少的杂质元素, 所以计算出的各原子百分含量比实际值略高。由表 1 中 V/Ti 值可以发现, 样品经过处理后表面钒的含量有不同程度的增加, 其中以淬火样品的钒增加最为明显, 其 V/Ti 值比原样增加将近一倍, 其次是加热样品, 而辐射样品钒的含量只稍有增加。处理样品表面的 O/Ti 值也明显大于原样, 数值大小顺序与

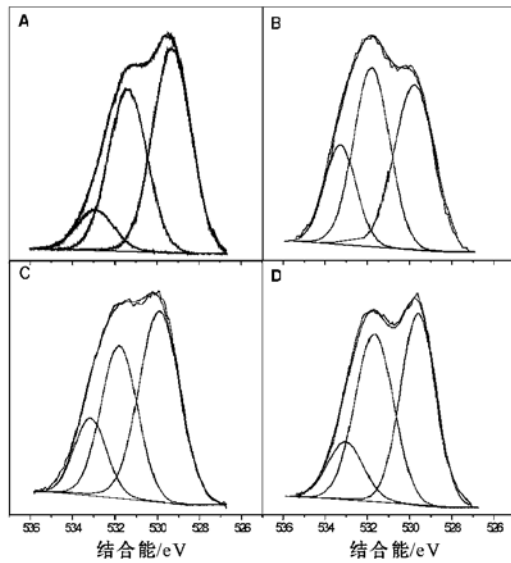


图4 样品的O1s峰

Fig. 4 O1s peaks of samples

A—原样; B—加热样品; C—淬火样品; D—辐射样品

A—non_modified samples; B—heated samples; C—quenched samples; D—irradiated samples

表2 样品表面不同状态氧的百分比 %

Table 2 Percentages of O²⁻, OH⁻ and H₂O on the surfaces of samples

样品	O ²⁻	OH ⁻	H ₂ O	H ₂ O+ OH ⁻
原样	49.60	41.15	9.25	50.40
加热样品	43.85	42.34	13.81	56.15
淬火样品	41.48	37.86	20.66	58.52
辐射样品	52.06	29.41	18.53	47.94

V/Ti 值一致。

2.4 样品表面 V 及吸附水含量增加机理

加热、淬火、辐射等处理方法使样品表面氧和钒的含量增大,这与处理过程中表面微结构发生变化有关。样品在淬火、辐射等处理过程中产生并冻结了大量的过饱和和晶格空位等非平衡缺陷,在一个较宽的范围内产生了弹性能等附加能,使系统的自由能增加,处于不稳定状态。为了有效减少这些附加能,表层区域会强烈地吸引外来杂质,体相内靠近界面一侧的原子(或离子)和杂质原子(或离子)间会产生弹性作用和静电作用,降低界面能,最终使系统稳定(恽正中,1993)。因此,处理样品表面钒的含量增加可能与这种偏析作用有关。在V₂O₅/TiO₂催化剂的制备中也出现过类似的偏析现象(Bulshchev *et al.*, 2000)。各样品的XRD结果中都没有检测到V₂O₅的衍射峰,说明在样品处理前后,杂质钒都存在于金红石晶格中,没有改变金红石晶型,也没有以单独相析出。在用V₂O₅/TiO₂烧结法制备掺杂钒的TiO₂时,要使TiO₂表面形成V₂O₅相,首先要在表面生成一个V₂O₅理论单层,这需要

10.1% V₂O₅(Matralis *et al.*, 1995)。这个数值远大于原样中杂质钒的平均体相含量1.22%,即使处理过程使样品表面钒含量略微增加,也不会使钒过饱和形成V₂O₅单相,这和XRD的实验结果相符。少量钒在TiO₂中形成固溶体Ti_{1-x}V_xO₂,其能隙随X值的增加而减少(赵高凌等,2002),因此金红石中杂质钒的存在会降低TiO₂的带隙能,扩大其激发波长范围(金海岩等,1997),提高光催化剂的吸光能力和降解能力。光催化降解实验证明(李巧荣,2003),金红石原样对溶液中的三氯乙烯有较高的降解率,不同于普遍认同的金红石型TiO₂几乎没有光催化活性的观点(Nakaoka *et al.*, 1997),说明适量杂质钒的存在有利于金红石光催化活性的提高。

此外,钒向表面富集时,V⁵⁺替代Ti⁴⁺会引起电荷不平衡,为弥补这种不平衡,在TiO₂表面会形成带较多负电的OH⁻。另外,V⁵⁺半径(0.059 nm)与Ti⁴⁺半径(0.068 nm)相差较大(Depero *et al.*, 1994),V⁵⁺替代Ti⁴⁺必将引起晶格畸变,从而产生更多吸附水的缺陷位。因为在TiO₂表面化学吸附OH⁻的位置主要在氧缺陷位上,而物理吸附的水分子主要在表面五配位的Ti⁴⁺上(Stefanovich *et al.*, 1999; Schaub *et al.*, 2001),存在缺陷位的表面对水的吸附能力明显大于理想表面(Bredow *et al.*, 1995; Henderson, 1996)。所以,加热和淬火处理样品表面的吸附水量(H₂O+ OH⁻ 百分比)大于原样,说明在淬火和加热过程中,随着温度的升高,样品内部的缺陷向表面迁移,使表面缺陷浓度增大,提供了更多水的吸附位。而在淬火处理中这些缺陷因为温度的骤然降低被“冻结”,因此淬火样品的表面吸附水量相对加热样品更多。

虽然经过辐射处理的样品表面钒的原子百分含量比原样增加了0.2%,但吸附水的百分比却比原样少,特别是OH⁻比例明显减少,可能因为发生了OH⁻分解反应OH⁻→H⁺+O²⁻,然后H⁺与入射电子反应:H⁺+e→1/2 H₂↑(Lu *et al.*, 1998)。同时,生成的O²⁻充填部分表面氧缺陷的位置,使表面缺陷位减少,对水的吸附能力减弱。而且电子辐照时入射电子可能也会复合部分原样表面的空穴缺陷,降低对水的吸附能力。

在光催化反应中,水在TiO₂表面的吸附,特别是化学吸附形成OH⁻对催化反应有重要影响。OH⁻会捕获空穴形成强氧化性的·OH,因此表面羟基的增加既能降低电子-空穴对的复合率,又增强氧化性,从而提高光催化活性(于向阳等,2000)。而且TiO₂表面吸附水后发生表面羟基化,对水的接触角明显减小,润湿性明显提高,有利于反应物与TiO₂的充分接触(Fujishima *et al.*, 2000)。从光催化反应动力学看,由于光致空穴和电子的复合在很短时间就发生,只有在有关的电子受体或供体预先吸附在催化剂表面时,界面电荷的传递和被俘获才具有竞争性,OH⁻、水分子及有机物本身都是光致空穴的俘获物,所以TiO₂表面对这些物质的吸附能力对光催化反应的初始阶段有重要影响(Stefanovich *et al.*, 1999)。光催化实验也证明,紫外灯照射一小时后,淬火样品对三氯乙烯的降解率比原样高出约10%,而且改性样品的降

解速率也明显提高,加热样品的催化活性与原样相当,而辐射样品的降解效果不如原样,说明样品表面吸附水能力的改变影响其光催化活性。

3 结论

(1) 淬火处理使金红石样品体相中杂质钒向表面偏析, V^{5+} 替代 Ti^{4+} 增加表面的缺陷浓度,表面吸附水的能力增强,淬火过程“冻结”了缺陷,所以淬火处理的样品表面吸附水和钒的含量增加最为明显,其光催化活性也比原样明显增大。

(2) 加热处理对金红石样品表面的影响与淬火处理类似,只是在缓慢降温的过程中会有一些缺陷消失,所以样品表面吸附水和钒含量的增加量小于淬火样品的增加量,其光催化活性与原样相当。

(3) 电子辐射处理使样品表面氧和钒原子的百分比有所增加,但表面吸附水的含量却明显减少,可能因为表面吸附的 OH^- 发生分解反应,产生 O^{2-} 复合原有的氧空位,而且入射电子复合原样表面的部分空穴缺陷,降低样品对水的吸附能力和表面缺陷浓度,其光催化活性也比原样略小。

(4) 杂质钒的存在和偏析以及表面对水的吸附能力对天然金红石的光催化活性都有一定影响。

References

- Bredow T and Jug K. 1995. Theoretical investigation of water adsorption at rutile and anatase surfaces[J]. *Surface Science*, 327: 398~ 408.
- Bulushev D A, Minsker L K, Rainone F, *et al.* 2002. Characterization of surface Vanadia forms on V/TiOxide catalyst via temperature-programmed reduction in hydrogen and spectroscopic methods[J]. *J. of Catalysis*, 205: 115~ 122.
- Bulushev D A, Minsker L K, Zaikovskii V I, *et al.* 2000. Formation of active sites for selective toluene oxidation during catalyst synthesis via solid-state reaction of V_2O_5 with TiO_2 [J]. *J. of Catalysis*, 193: 145~ 153.
- Chen Debin. 1994. Elementary introduction after treatment of titanium white production from rutile[J]. *Hunan Chemical Industry*, 24(1): 47~ 50(in Chinese with English Abstract).
- Choi W, Termin A and Hoffmann M R. 1994. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. *J. Phys. Chem.*, 98: 13 669~ 13 679.
- Depero L E, Bonzi P, Musci M, *et al.* 1994. Microstructural study of vanadium_titanium oxide powders obtained by laser_induced synthesis [J]. *J. of Solid State Chem.*, 111(2): 247~ 252.
- Fujishima A and Honda K. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 238: 37~ 38.
- Fujishima A, Rao T N and Tryk D A. 2000. Titanium dioxide photocatalysis[A]. *Journal of Photochemistry and Photobiology[C]. Photochemistry Reviews*, 1: 1~ 21.
- 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).
- Henderson M A. 1996. An HREELS and TPD study of water on TiO_2 (110): the extent of molecular versus dissociative adsorption[J]. *Surface Science*, 355: 151~ 166.
- Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chem. Rev.*, 95: 69~ 96.
- Huang Hansheng. 1998. The development of environmental purification technique of TiO_2 photocatalyst. [J]. *Modern Chemical Industry*, 12: 39~ 42.
- Jin Haiyan and Huang Changhe. 1997. Research on the thin TiO_2 films prepared by MOCVD[J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 18(2): 99~ 102(in Chinese with English Abstract).
- Kumar P M, Badrinarayanan S and Sastry M. 2000. Nanocrystalline TiO_2 studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states[J]. *Thin Solid Films*, 358: 122~ 130.
- Li Ning, LU Anhuai, Qin Shan, *et al.* 2003. Mineralogical characteristics of natural vanadiferous rutile gestating photocatalytic activity [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 332~ 338(in Chinese with English abstract).
- Li Qiaorong, Lu Anhuai, Li Ning, *et al.* 2003. An experimental study on photocatalytic degradation of halohydrocarbons by natural vanadiferous rutile[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 345~ 348 (in Chinese with English abstract).
- Liu Shihong, Wang Danghan and Pan Chenghuang. 1988. Analysis of XPS Spectrum[M]. Beijing: Science Publisher, 93~ 94.
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: natural self_purification of inorganic[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 371~ 381(in Chinese with English Abstract).
- Lu Tiecheng, Huang Ningkan, Lin Libin, *et al.* 1996. XPS and AES investigation of two_layer TiO film on silicon substrate[J]. *Nuclear Techniques*, 19(6): 332(in Chinese with English Abstract).
- Lu Tiecheng, Liu Yanzhang, Lin Libin, *et al.* 2001. Influence of transition_metal Cr doping on optical properties of rutile single crystal [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 16(2): 373~ 376(in Chinese with English abstract).
- Lu T, Lin L and Zhao C. 1998. Influence of electron irradiation on H_2O adsorbed on the surface of rutile[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 141: 455~ 460.
- Maldener J, Rauch F, Gavranic M, *et al.* 2001. OH absorption coefficients of rutile and cassiterite deduced from nuclear reaction analysis and FTIR spectroscopy[J]. *Mineralogy and Petrology*, 71: 21~ 29.
- Matralis H K, Papadopoulou C, Kordulis C, *et al.* 1995. Selective oxidation of toluene over V_2O_5/TiO_2 catalysts. Effect of vanadium loading and of molybdenum addition on the catalytic properties[J]. *Applied Catalysis A: General*, 126: 365~ 380.
- Mills A, Davies R H and Worley D. 1993. Water purification by semi-

- conductor photocatalysis[J]. *Chemical Society Reviews*: 417~ 425.
- Muraoka Y, Yamauchi T, Ueda Y, *et al.* 2002. Efficient photocarrier injection in a transition metaloxide heterostructure[J]. *J. Phys: Condens. Matter*, 14: L757~ L763.
- Nakaoka Y and Nosaka Y. 1997. ESR investigation into the effects of heat treatment and crystal structure on radicals produced over irradiated TiO₂ powder[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 110: 299~ 305.
- Nicola J P, John B R, Robert J M, *et al.* 1999. A synchrotron XPS study of the vanadia_titania system as a model for monolayer oxide catalysts[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 98~ 99: 257~ 266.
- Ohtani B, Iwai K, Nishimoto S, *et al.* 1997. Role of platinum deposits on titanium (IV) oxide particles: structural and kinetic analyses of photocatalytic reaction in aqueous alcohol and amino acid solutions[J]. *J. Phys. Chem., B*(101): 3 349~ 3 359.
- Rahman M M, Krishna K M, Soga T, *et al.* 1999. Optical properties and X-ray photoelectron spectroscopic study of pure and Pb_doped TiO₂ thin films[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60: 201~ 210.
- Ranjit K T, Cohen H, Willner I, *et al.* 1999. Lanthanide oxide_doped titanium dioxide: Effective photocatalysts for the degradation of organic pollutants[J]. *J. of Materials Science*, 34: 5 273~ 5 280.
- Robba D, Ori D M, Sangalli P, *et al.* 1997. A photoelectron spectroscopy study of sub_monolayer V/TiO₂(001) interfaces annealed from 300 up to 623K[J]. *Surface Science*, 380: 311~ 323.
- Schaub R, Thostrup P, Lopez N, *et al.* 2001. Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO₂(110)[J]. *Physical review Letters*, 87(26): 266104~ 3.
- Sclafani A, Palmisano, L and Schiavello M. 1990. Influence of the preparation methods of TiO₂ phenol in aqueous dispersion[J]. *J. Phys. Chem.*, 94: 829.
- Serpone N and Salinaro A. 1999. Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested protocol. [J]. *Pure & Appl. Chem.*, 71(2): 303~ 320.
- Stefanovich E V and Truong T N. 1999. Ab initio study of water adsorption on TiO₂(110): molecular adsorption versus dissociative chemisorption[J]. *Chemical Physics Letters*, 299: 623~ 629.
- Wagner C D. 1979. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [M]. Perkin_Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairies.
- Wan Haibao, Cao Lixin, Zeng Guangfu, *et al.* 1999. Study on preparation and properties of nanocrystal of the titanium dioxide[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 12(4): 469~ 473(in Chinese with English abstract).
- Yu J C, Lin J and Kwok R W M. 1997. Enhanced photocatalytic activity of Ti_{1-x}V_xO₂ solid solution on the degradation of acetone[J]. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 111: 199~ 203.
- Yu Xiangyang, Liang Wen and Cheng Jijian. 2000. Ways of improving TiO₂ photocatalytic properties[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1: 53~ 57(in Chinese with English abstract).
- Zhao Gaoling, Shi Yongming, Ye Hongwei, *et al.* 2002. Preparation and optical and electrical properties of Ti_{1-x}V_xO₂ films[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 16(1): 51~ 54(in Chinese with English Abstract).
- Zhu Yingchun, Zhou Jingfang, Chen Cunpeng, *et al.* 1994. X-ray photoelectron spectroscopy studies on ultrafine TiO₂ particles[J]. *Journal of Henan University(Natural Science)*, 24(3): 39~ 42(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈德彬. 1994. 浅谈金红石钛白粉后处理技术[J]. *湖南化工*, 24(1): 47~ 50.
- 贺北平, 王占生, 张锡辉. 1994. 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.
- 黄汉生. 1998. 日本二氧化钛光催化剂环境净化技术开发动向[J]. *现代化工*, 12: 39~ 42.
- 金海岩, 黄长河. 1997. 用MOCVD方法生长二氧化钛膜的研究[J]. *半导体学报*, 18(2): 99~ 102.
- 李宁, 鲁安怀, 秦善, 等. 2003. 孕育光催化活性的天然含钒金红石矿物学特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 332~ 338.
- 李巧荣, 鲁安怀, 李宁, 等. 2003. 天然含钒金红石降解卤化烃实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 345~ 348.
- 刘世宏, 王当悠, 潘承瓚. 1988. X射线光电子能谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 93~ 94.
- 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.
- 卢铁城, 刘彦章, 林理彬, 等. 2001. 过渡金属Cr掺杂对金红石光性影响的研究[J]. *无机材料学报*, 16(2): 373~ 376.
- 卢铁城, 黄宁康, 林理彬, 等. 1996. Si基体上双层Ti-O薄膜的XPS和AES分析研究[J]. *核技术*, 19(6): 332.
- 万海保, 曹立新, 曾广赋, 等. 1999. 纳米粉的热处理过程研究[J]. *化学物理学报*, 12(4): 469~ 473.
- 于向阳, 梁文, 程继健. 2000. 提高光催化性能的途径[J]. *硅酸盐通报*, 1: 53~ 57.
- 恽正中. 1993. 表面与界面物理[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 165~ 166.
- 赵高凌, 施永明, 叶宏伟, 等. 2002. Ti_{1-x}V_xO₂薄膜的制备及光电性能[J]. *材料研究学报*, 16(1): 51~ 54.
- 祝迎春, 周静芳, 陈春鹏, 等. 1994. 二氧化钛超微粒子X射线光电子能谱研究[J]. *河南大学学报(自然科学版)*, 24(3): 39~ 42.