

热处理天然金红石的微结构研究

庄伟, 罗泽敏, 刘迎新, 吴婧, 秦善, 鲁安怀

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地质系, 北京 100871)

摘要: 利用粉晶 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 等分析手段对在氩气气氛中加热、退火的天然金红石样品的微结构进行了研究。研究表明样品在热处理后, 晶格发生膨胀, 并且在 900 °C 和 1 000 °C 的样品中出现了钛铁矿相。钛铁矿也是一种天然半导体矿物, 沿与金红石 (010) 面网成大约 31° 夹角的方向生长, 与金红石形成了二元复合半导体。紫外漫反射实验结果表明热处理后, 金红石中出现的钛铁矿相有效地促进了光催化效果。

关键词: 天然金红石; 钛铁矿; 微结构; 热处理; 二元复合半导体; 光催化活性

中图分类号: P578.4⁺7; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0629-08

The micro-structure study of natural rutile modified by heat treatment

ZHUANG Wei, LUO Ze-min, LIU Ying-xin, WU Jing, QIN Shan and LU An-huai

(The Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The micro-structure of natural rutile heated and annealed under argon atmosphere was studied by means of X-ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The results indicate that the lattice of heated rutile specimens was expanded, and ilmenite appeared when the heating temperature reached 900°C and 1 000°C. Like rutile, ilmenite is a kind of natural semiconductor mineral. It grew in the direction at a 31° angle with rutile's (010) planes and formed dual coupled semiconductor with rutile. The results of the UV-vis test indicate that the appearance of ilmenite in the rutile sample can effectively enhance the photocatalytic activity of the specimens.

Key words: natural rutile; ilmenite; micro-structure; heat treatment; dual coupled semiconductor; photocatalytic activity

近年来, TiO_2 作为一种半导体光催化材料, 由于较高的带隙宽度、良好的催化活性、抗光腐蚀及无毒、稳定性好、可重复利用等优点而得到广泛应用 (Yu *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2005)。光催化剂在一定波长光的照射下可将价带上的电子激发到导带上产生光生电子-空穴对, 这种光生电子-空穴对具有较强的氧化还原能力, 可以氧化大部分有机污染物 (高伟等, 2001)。 TiO_2 常见的 3 种物相为金红石、锐钛矿、板钛矿。目前 TiO_2 研究热点为人工合成的纳米级 TiO_2 (Akita *et al.*, 2004; 彭书传等, 2007; Li *et al.*, 2009), 但合成 TiO_2 存在工艺难度大、排放三废、生产流程长等问题 (陈德彬, 1994), 而天然金红石在高温下的稳定性高、环境协调性好、含钒等有益杂质成分及某些结构缺陷, 使其在光催化氧化方面

可能有独特的优势 (鲁安怀, 2001)。目前天然金红石已被证明孕育有良好的光催化活性 (李宁等, 2003; 李巧荣等, 2003; 鲁安怀, 2003), 各种改性处理是进一步提高天然金红石光催化活性的有效手段。金红石加热淬火处理使晶胞略有膨胀 (刘秀华等, 2009), 光催化活性相应提高 (刘娟等, 2003)。相对于加热淬火处理, 金红石的退火主要集中于对 TiO_2 薄膜的研究 (周明飞等, 2008)。加热退火处理由于降温速率慢、降温时间长, 有利于加热样品释放应力, 因此本文以在氩气气氛下加热及退火的天然金红石为研究对象, 对热处理后金红石的微结构进行研究, 探讨热处理对光催化剂的影响, 进而探讨对光催化反应的作用。

收稿日期: 2009-08-10; 修订日期: 2009-08-31

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”资助项目 (2007CB825602)

作者简介: 庄伟 (1985-), 女, 硕士研究生, 从事矿物学研究。通讯作者: 秦善, E-mail: sqin@pku.edu.cn。

1 实验方法

金红石样品取自山西某矿山,粒径范围为 0.1~1.0 mm,呈暗红色,金刚光泽。金红石原样经振动磨粉碎,过 200 目筛后,标记为 RZM。将 RZM 样品置于高温管式炉中,在氩气气氛下,分别升温至 500、700、900、1 000 °C,恒温 3 h,采取随炉自然冷却的方式退火,随后关掉电源。样品在氩气气氛中加热及退火处理(下文用热处理代替此过程)后,各样品分别标记为 TH500、TH700、TH900、TH1000。

金红石原样的电子探针微区化学成分分析在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室的电子探针室采用 JXA-8100 测定,粉晶 X 射线衍射分析(XRD)在北大孵化器微区分析测试中心采用日本 Rigaku 厂生产的 D/max-rA 12 kW 的 X 射线衍射仪完成,Cu 靶,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,角度收集范围为 26°~87°,步长为 0.01°,扫描速率为 0.5°/min。透射电镜测试在北京大学物理学院采用场发射透射电子显微镜 Tecnai F30 完成,点分辨率为 0.2 nm,工作电压为 300 kV,采用 CCD 照相机,紫外漫反射测试在北京大学物理学院采用 UV3100 完成,波长范围为 300~800 nm。

2 结果及讨论

2.1 成分分析

对天然金红石进行共计 8 个点的电子探针微区化学成分分析,该样品中 TiO₂ 的平均含量为 98.5%,主要杂质及平均含量分别为:V₂O₅ 0.879%、FeO 0.373%、Nb₂O₅ 0.079%、SiO₂ 0.075%、ZnO 0.043%、CaO 0.040%。结合下文 RZM 样品的 XRD 数据中未发现除金红石外的其他物相,可以推

断这些杂质元素以类质同像替代的形式替代金红石结构中的钛或以无定型状态存在或构成某种化合物(但可能含量太少,超出 XRD 的检测范围)这三种形式中的一种或者几种形式存在。若杂质元素以类质同像替代的形式存在,Fe³⁺ 和 V⁴⁺ 等离子显著提高 TiO₂ 的光催化活性,而 Zn²⁺ 和 Nb⁵⁺ 等对光催化活性影响很小(Choi *et al.*, 1994)。

2.2 XRD 分析

由 RZM 样品与热处理样品的 XRD 衍射图谱(图 1a)可知,RZM 经指标化后与 JCPDF-760649 卡片能够很好的吻合,说明样品为单一的金红石结构(空间群为 P4₂/mmn);TH500 及 TH700 衍射峰的 2θ 值尽管与 RZM 相比发生轻微偏移,但仍为金红石结构;从 TH900 开始,衍射图中除了金红石相外,还发现出现了少量钛铁矿(FeTiO₃)相(空间群为 R $\bar{3}$,图 1b)。

利用 Jade 软件对 XRD 数据进行物相确认及晶面指标化。对衍射数据的 Rietveld 分析处理通过 GSAS 程序完成(Larson and Von, 2004),GSAS 精修过程中,设定 Cu 靶 K α_1 和 K α_2 两个波长的强度比为固定值 2:1,精修的参数包括背景参数、比例因子、相比例、晶胞参数、原子坐标、峰形参数等。RZM 和 TH500 结构精修的初始模型源自 ICSD 中 034372 # CIF 文件,选用 TH500 的精修结果作为 TH700、TH900 及 TH1000 的初始结构模型。

2.2.1 晶胞参数变化

对 RZM 及热处理样品进行 GSAS 精修,可得到各样品的晶胞参数(表 1)。随着温度升高,样品的 *a*、*c*、*V* 均缓慢增大,但 *a* 轴与 *c* 轴的变化略有不同。金红石的 *a* 轴的热膨胀系数略小于 *c* 轴的,TiO₆ 八面体中 4 个较短的 Ti—O 键的温度系数比 2 个较长的 Ti—O 键要小(Sugiyama and Takeuchi, 1991)。由于金红石结构是由共棱的 TiO₆ 八面体在桥氧的位置

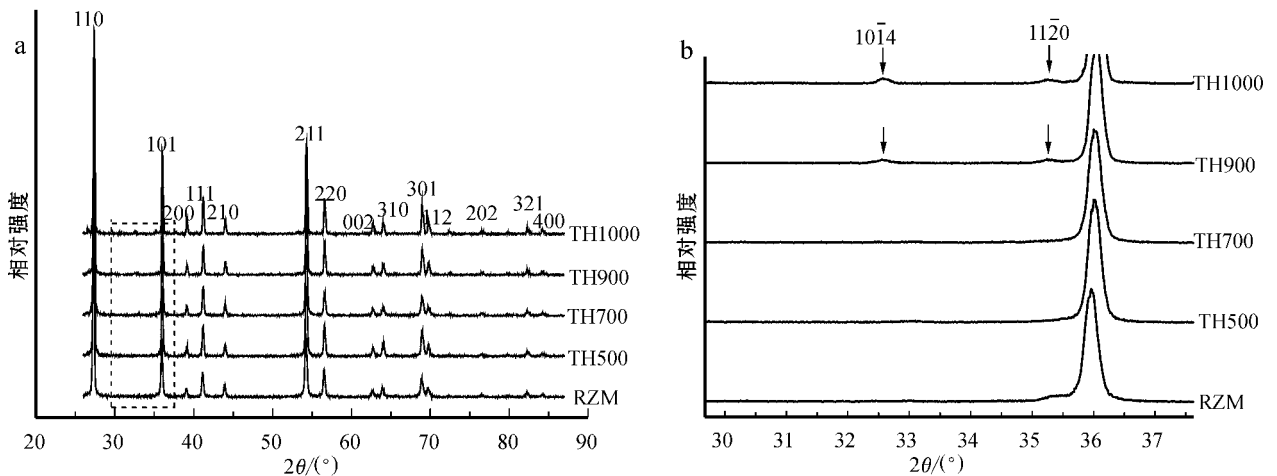


图 1 RZM 与热处理样品的 XRD 图谱(a)和虚线选择区域放大图(b)

Fig. 1 XRD patterns of sample RZM and samples subjected to heat treatment(a) and enlarged view of the selected area with dash line(b)

共角顶连接的,因此 Ti—O 键随温度升高除了引起 TiO₆ 八面体的膨胀外,还导致了共角顶相连的 Ti—O—Ti 键因两种 Ti—O 键热膨胀系数不一致而发生弯曲。晶格膨胀较明显的晶体中存在较大的晶格畸变和应变能,为了补偿这种晶格应力,二氧化钛晶格表面的氧原子容易逃离晶格而起到空穴捕获的作用,因此晶格膨胀越大,晶胞体积越大,体系的光催化活性越好(岳林海等 2000)。

由表 1 可以发现 900 °C 后金红石样品的晶胞参数随温度升高变化的比较缓慢,这是由于钛铁矿相的出现,导致金红石相中 Fe 含量的减少。由于 Fe 离子的半径大于 Ti 离子,当替代 Ti 离子的 Fe 离子减少时,相应地金红石的晶胞参数也会有一定程度上的减小,因此金红石晶胞参数随着温度的升高并未发生较为明显的增大。

表 1 RZM 及热处理金红石样品的 Rietveld 精修结果

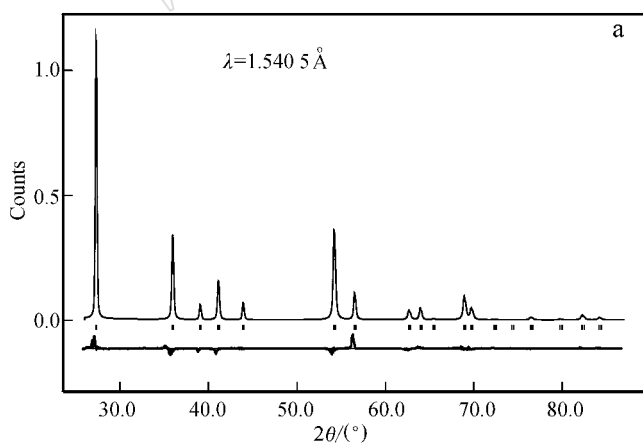
Table 1 Rietveld refinements of sample RZM and samples subjected to heat treatment

	RZM	TH500	TH700	TH900*	TH1000*
$a/\text{Å}$	4.5904(1)	4.5903(1)	4.5913(1)	4.5914(1)	4.5917(1)
$c/\text{Å}$	2.9562(1)	2.9568(1)	2.9570(1)	2.9572(1)	2.9573(0)
$V/\text{Å}^3$	62.293(4)	62.320(3)	62.334(3)	62.341(3)	62.354(2)
χ^2	3.276	3.003	2.232	3.205	3.014
$w(R_p)\%$	13.84	14.14	12.34	14.95	15.14
$R_p/\%$	9.83	11.15	8.71	11.47	10.27

注:*代表该样品采用两相(金红石和钛铁矿)拟合。

2.2.2 物相分析

从各样品的 XRD 局部放大图可以发现(图 1b),900 °C 时



出现了新物相的特征峰(图中箭头所指)。根据 Jade 软件及 JCPDF-711140 卡片,确认为钛铁矿的衍射峰,这一结论在各样品 XRD 数据的 Rietveld 精修结果中得到了确认。RZM 样品的精修结果(图 2a)表明所有衍射峰均来自于金红石相;由 TH900 样品的精修结果(图 2b)及 TH900 中钛铁矿峰位出现区域的放大图(图 2c)可知,钛铁矿相的峰位和峰强都得到了很好地匹配。由 JCPDF-711140 卡片可知,钛铁矿的 3 个最强峰的 d 值分别为 2.745、2.544、1.866 Å,对应的衍射峰指标为 $(10\bar{1}4)$ 、 $(1\bar{1}\bar{2}0)$ 、 $(02\bar{2}4)$;TH900 及 TH1000 样品的 XRD 图谱中钛铁矿相的 3 个最强峰基本与上述值一致。

2.3 透射电镜分析

透射电镜是对某个颗粒的精细结构进行观察,电子波长短,在较高的加速电压下可以获取高分辨条纹像以及电子衍射图等反映结构信息的图像。对各个样品透射电镜观察结果的分析利用 DigitalMicrograph 软件,可以得到如下结果:

(1) 晶粒尺寸。以往研究表明随着退火温度增高,晶粒尺寸增大(Lottici *et al.*, 1993)。本文利用透射电镜对样品形貌图的观察也验证了这一观点。在 RZM 样品的形貌图(图 3 左图)中,可以看到许多小颗粒团聚在一起,颗粒长度(颗粒最长端的距离)在 20~90 nm 范围内,而从 TH500 开始,在同样大小的区域内,只会出现 1~2 个较大的颗粒。TH900 样品的形貌图(图 3 右图),一个大颗粒周围有几个小颗粒附着在其周围,如图中 b 处所示。

(2) 调制结构。在 RZM 样品中观察到其晶格条纹弯曲排列,为波状调制结构(图 4 左图),但周期性不明显,因此 RZM 中的调制结构可能为一种非公度的调制结构。但在热处理样品中均出现了有公度的调制结构。以 TH700 为例(图 4 右图 B 区域中细线条代表晶格的基本周期,粗线条代表晶

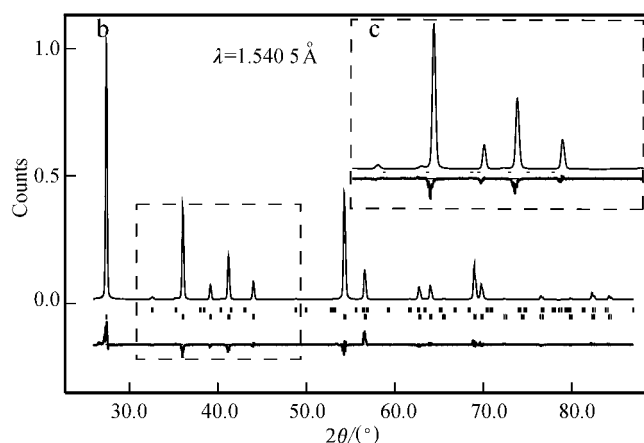


图 2 RZM 全谱拟合结果(a)、TH900 全谱拟合结果(b)以及 TH900 虚线选择区域放大图(c)

Fig. 2 X-ray diffraction data and calculated patterns for sample RZM(a), sample TH900(b) and enlarged view of TH900's selected area with dash lines(c)

实验数据用点表示,Rietveld 精修结果与差值曲线用实线表示,衍射位置用小竖线标出(上面一行代表钛铁矿,下面一行代表金红石)

The experimental data are signified by dots, the calculated fits and difference curves by solid lines. Tick marks indicate calculated positions of peaks(upper row for ilmenite, lower row for rutile)

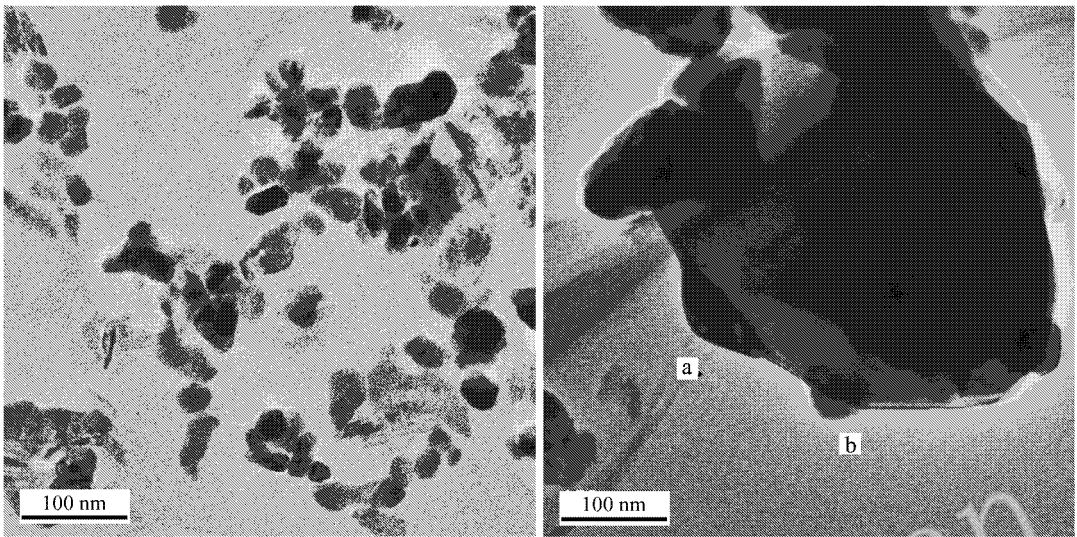


图 3 金红石原样 RZM(左图)与 TH900(右图)的形貌图

Fig. 3 Morphology of sample RZM(left) and TH900(right)

格的附加周期), TH700 中基本晶格与附加晶格的 d 值比为 1:3。将 TH700 中的调制结构区域(图 4 右图 A)直接进行傅里叶变换得到对应电子衍射图(图 4 右图 C), 可以观察到基本晶格与附加晶格衍射点的比例关系与 d 值比例一致。由于在氩气气氛中加热及退火, 金红石无法与外界物质发生反应, 其化学组分不会发生变化, 晶体结构则可以随着温度的升高产生相应的调整, 由此推断样品的调制结构源自于原子的

有序排列。

(3) 缺陷特征。RZM 与热处理样品的缺陷也发生了变化(图 5), 部分高分辨条纹像过滤处理了图像中的噪声。高分辨电子显像上的噪声不具有周期性, 因而, 只选择傅里叶变换花样上的衍射点进行傅里叶逆变换, 再生成像时就能除去这些噪声(进藤大辅等 2002)。RZM 颗粒细小, 具有许多晶界, 晶格条纹弯曲(图 4 左图); 而加热处理过的样品最常见的结

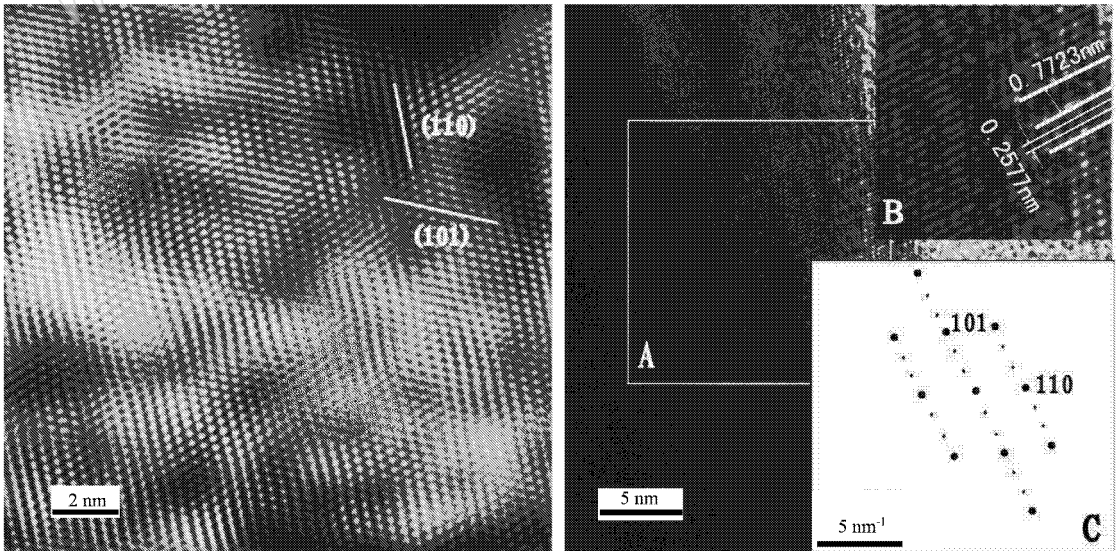


图 4 RZM(左图)和 TH700 样品(右图)中的调制结构

Fig. 4 Modulated structures of sample RZM(left) and TH700(right)

A—调制结构区域; B—A 的局部放大图; C—选择区域直接傅里叶变换得到的衍射图

A—modulated structure area; B—part of enlarged view of A; C—diffraction patterns of A by Fourier Transformation

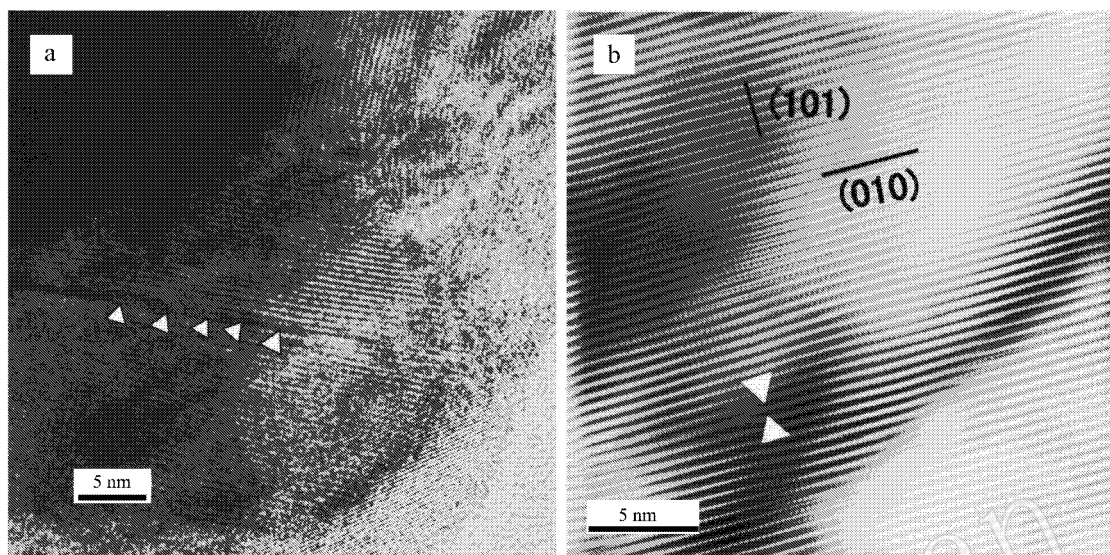


图 5 不同金红石样品高分辨条纹像中的结构缺陷

Fig. 5 Structure defects in high-resolution lattice images of different rutile samples

构缺陷为位错以及堆垛层错(图 5a 箭头所示)。对 TH900 样品高分辨条纹像过滤处理得到的过滤像(图 5b 中箭头所示)中有一个明显的插入位错。

2.4 紫外漫反射分析

为了检测 RZM 以及热处理样品光催化活性的变化,对各样品进行了紫外漫反射实验。发现从 RZM 到 TH1000 样品,金红石在 400~800 nm 波长范围内对光波的吸收强度逐渐变大,而且 TH900 和 TH1000 在可见光区域吸光度明显增加(图 6)。在波长为 550 nm 时,热处理样品相对于 RZM 光吸收强度增大幅度依次为 32.37%、48.31%、72.46%、82.37%。说明从 TH900 开始样品结构变化使其光波吸收能力有明显提高,进而使其光催化能力增强。对照前面 XRD 谱图分析以及透射电镜的观察结果,可认为钛铁矿相的出现与

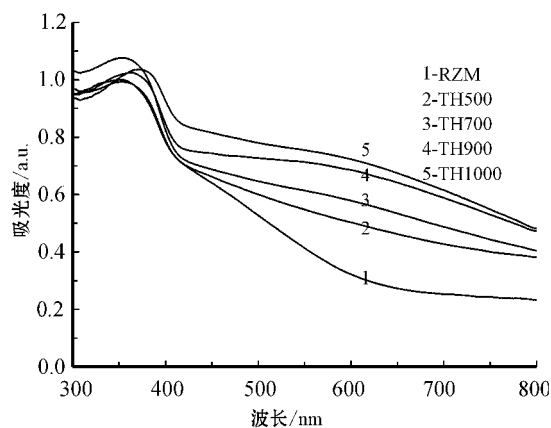


图 6 金红石样品的紫外漫反射结果

Fig. 6 UV-vis results of rutile samples

金红石对光波吸收能力提高有密切关系。将 RZM 在空气气氛中进行了重复煅烧,空气热处理系列样品与 RZM 相比,对光波的吸收没有发生明显变化。与前人得到的 Ir/TiO₂ 在空气中煅烧后并不会显示光催化活性(Akita *et al.*, 2004)的结论相类似,因此金红石样品结构的变化以及光催化效果的提高是氩气气氛、加热及退火温度共同作用的结果。

2.5 钛铁矿相及光催化活性分析

钛铁矿的晶体结构为刚玉衍生结构,与刚玉结构的不同之处在于,刚玉中沿 *c* 轴呈三次螺旋对称的铝氧八面体中 Al³⁺ 的位置相间地被 Fe³⁺ 和 Ti⁴⁺ 所替代。在 960 °C 以上,钛铁矿与同是刚玉型结构的赤铁矿形成完全类质同像,当温度降低时即发生离溶(赵珊茸, 2004)。金红石 RZM 样品的 XRD 数据没有检测出其他物相,说明 Fe³⁺ 是以类质同像置换 Ti⁴⁺ 的形式存在的(张惠芬等, 1988)。直到样品加热温度升高至 900 °C 才出现钛铁矿相。

由上面的分析,初步推断金红石样品中钛铁矿相的出现有以下两方面原因:一是金红石结构与钛铁矿结构有一定的相似性,均是 MO₆ (M 代表金属离子)八面体通过共面或共棱的方式相连接,这是钛铁矿形成的结构基础;二是在一定退火温度下,原子有足够的能量沿表面和体内迁移、团聚,残余应力和缺陷随退火温度的升高而降低,实现晶体结构重构(叶勤等, 2006)。本文中样品在退火温度为 900 °C 时开始发生晶体结构重构,出现钛铁矿物相,在 XRD 图谱上可清楚观察到其 3 个最强衍射峰。

除了 XRD 图谱外,对样品的透射电镜观察中也出现了钛铁矿的晶格条纹像。在一个 TH900 样品颗粒的边缘(图 3 右图中 a 区域)发现了由于金红石结构调整而出现的钛铁矿颗粒。图 7a 中 A、B 区域分别代表金红石和钛铁矿颗粒,对这

两个区域直接进行傅里叶变换得到的电子衍射图分别见图 7b 和图 7c。测量的面网间距及夹角与通过点阵平面间距以及夹角公式(郭可信等,1983)的计算结果相一致,确认了图 7a 中 B 区域所在颗粒为钛铁矿。从图中还可以得知钛铁矿沿与金红石(010)面网成大约 31° 夹角的方向生长。两个颗粒的晶格相互连接,这种牢固的接触方式促进了电子在这两个颗粒间的有效转移。

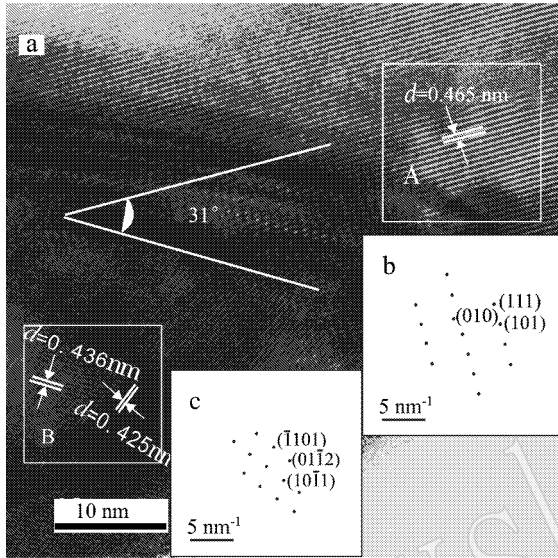


图 7 金红石(A区域)与钛铁矿(B)的高分辨条纹像(a)以及各自选择区域衍射图(b,c)

Fig. 7 High-resolution lattice images (a) of rutile (A) and ilmenite (B) and diffraction patterns (b, c) of selected areas

与金红石类似,钛铁矿也是一种天然半导体矿物。其禁带宽度 E_g 为 2.80 eV, 导带能级为 -4.29 eV (Butler and Ginle, 1978), 而金红石的禁带宽度为 3.0 eV, 导带能级为 -4.41 eV (Sclafani *et al.*, 1990), 即钛铁矿可被激发的波长范围比金红石大, 更容易被激发。

根据公式 $E_{(NHE)} = -E_{(AVS)} - 4.50$ (Xu and Schoonen, 2000), 可以计算出金红石与钛铁矿各自导带与价带的相对位置(图 8)。当入射光的能量 $E_\lambda > E_g(\text{FeTiO}_3)$, 且 $E_\lambda < E_g(\text{TiO}_2)$ 时, 尽管此时不足以激发金红石, 却可以激发钛铁矿, 使钛铁矿发生电子跃迁。钛铁矿的光生空穴留在其价带, 电子则跃迁到金红石的导带上。这是提高半导体表面电荷分离效率的有效途径之一。将具有不同能级的两种半导体制成二元复合半导体(刘延秋等, 1999)。半导体与适当的辅助光催化剂的结构连接会使两种物质间内部电子更有效的转移 (Zong *et al.*, 2008)。钛铁矿向金红石的导带转移电子, 不仅使钛铁矿的光生电子和空穴得到分离, 减少电子和空穴的复合, 同时增大了金红石导带上的电子浓度, 使得参与光催化反应的电子总数增大。因此, 高温时出现的钛铁矿, 不仅使金红石的光谱响应范围变大, 还抑制了光生电子与空穴的复合, 有

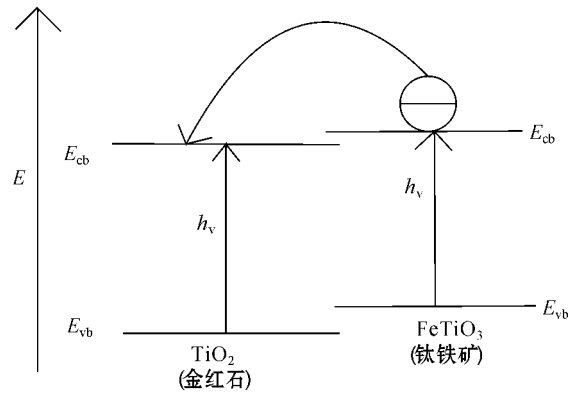


图 8 金红石(TiO_2)与钛铁矿(FeTiO_3)的导带与价带的相对位置

Fig. 8 Relative conduction band and valence band positions of rutile and ilmenite

E_{cb} —导带能级; E_{vb} —价带能级; $h\nu$ —入射光能量

E_{cb} —energy of conduction band; E_{vb} —energy of valence band; $h\nu$ —energy of incident light

效地提高了光催化剂的量子效率。

3 结论

(1) 样品加热过程中, 由于金红石结构中两种 Ti—O 键热膨胀系数不一致而发生晶格膨胀以及 Ti—O—Ti 键弯曲, 为补偿这种由晶格膨胀产生的应力, 二氧化钛晶格表面的氧原子容易逃离晶格而起到空穴捕获的作用, 促进体系的光催化活性。样品退火过程中, 随着退火温度增高, 晶粒尺寸变大。

(2) 金红石结构与钛铁矿结构有一定的相似性, 为钛铁矿相的形成提供了结构基础, 在一定退火温度下, 氩气气氛保护不会改变化学计量比, 原子有足够的能量沿表面和体内迁移、团聚, 残余应力和缺陷随退火温度的升高而降低, 实现结构重构, 从而在 TH900 及 TH1000 样品退火过程中出现了钛铁矿相。

(3) 在一定能量的光波激发下, 钛铁矿可向金红石的导带转移电子, 不仅使钛铁矿的光生电子和空穴得到分离, 减少了电子和空穴的复合, 同时增大了金红石导带上的电子浓度, 从而使能够参与光催化反应的电子总数增大。因此, 钛铁矿相的出现, 不仅使金红石的光谱响应范围变大, 还抑制了光生电子与空穴的复合, 有效的提高了光催化剂的量子效率。这一结论得到了紫外漫反射实验的确认。

(4) 透射电镜的观察结果表明, RZM 样品可以观察到很多晶界和弯曲条纹, 而处理后的样品最常见的缺陷为位错以及堆垛层错。由于处理后样品的缺陷结构比 RZM 要少很多, 因此可以推断处理后样品的调制结构主要源自于原子有序排列。观察到的钛铁矿条纹像说明了钛铁矿沿与金红石(010)面网成大约 31° 夹角的方向生长, 与 XRD 结论得到的

钛铁矿的出现相一致, 两个颗粒的晶格相互连接, 牢固的接触方式促进了电子在这两个颗粒之间的有效转移, 促进光催化效果。

References

- Akita T, Okumura M, Tanaka K, *et al.* 2004. Structural analyses by TEM of iridium deposited on TiO₂ powder and rutile single crystal [J]. *Journal of Electron Microscopy*, 53(1): 29~35.
- Butler M A and Ginley D S. 1978. Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces from atomic electronegativities [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 125(2): 228~232.
- 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 TiO₂: correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 98(61): 13 669~13 679.
- Gao Wei, Wu Fengqing, Luo Zhen, *et al.* 2001. Studies on the relationship between the crystal form of TiO₂ and its photocatalyzing degradation efficiency [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 22(4): 660~662 (in Chinese).
- Guo Kexin, Ye Hengqiang and Wu Yukun. 1983. The Application of Electron Diffraction Pattern in Crystallography [M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Larson A C and Von Dreele R B. 2004. Structure analysis system (GSAS) [J]. Los Alamos National Laboratory Report LAUR.
- Li G, Liu Z Q, Lu J, *et al.* 2009. Effect of calcination temperature on the morphology and surface properties of TiO₂ nanotube arrays [J]. *Applied Surface Science*, 255(16): 7 323~7 328.
- Liu Juan, Lu Anhuai, Guo Yanjun, *et al.* 2003. An experimental study on the modification of natural vanadiferous rutile by heating, quenching and electron irradiation [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 339~344 (in Chinese with English abstract).
- 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 Xiuhua, Wu Zhongcheng, Zhao Yawen, *et al.* 2009. Effects of doping micro platinum on the structures and performances of TiO₂ powder [J]. *Acta Chimica Sinica*, 67(6): 507~512 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yanqiu, Chen Dewen, Tian Qiu, *et al.* 1999. Studies on ZnS/CdS dual syn-gel system induced electron transfer and the behavior of interface photocatalysis [J]. *Science in China (Series B)*, 29(1): 47~55 (in Chinese).
- Lottici P P, Bersani D, Braghini M. *et al.* 1993. Raman - scattering characterization of gel-derived titania glass [J]. *Journal of Materials Science*, 28(1): 177~183.
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: natural self-purification of inorganic [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 3 71~381 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2003. Mineralogical photocatalysis in natural self-purification of inorganic mineral [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 323~331 (in Chinese with English abstract).
- Peng Shuchuan, Yuan Jun, Qing Chengsong, *et al.* 2007. The treatment of acid scarlet dyestuff wastewater by Fe₂O₃-TiO₂ heterogeneous photocatalysis oxidation process [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(5): 462~466 (in Chinese with English abstract).
- Sclafani A, Palmisano L and Schiavello M. 1990. Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 94(2): 829~832.
- Shindo D and Hiraga K. 2002. The high-resolution electron photomicrograph method of Fudgement Material [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press (in Chinese).
- Sugiyama K and Takeuchi Y. 1991. The crystal-structure of rutile as a function of temperature up to 1 600°C [J]. *Zeitschrift fur Kristallographie*, 194(3~4): 305~313.
- Xu Y and Schoonen M A A. 2000. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals [J]. *American Mineralogist*, 85(3~4): 543~556.
- Ye Qin and Wu Kui. 2006. Influence of annealing temperature on microstructures and properties of transparent conductive ZAO films [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 26(3): 195~199 (in Chinese with English abstract).
- Yu J G, Xiong J F, Cheng B, *et al.* 2005. Fabrication and characterization of Ag-TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 60(3~4): 211~221.
- Yue Linhai, Shui Sen, Xu Zhude, *et al.* 2000. The A-R transformation and photocatalytic activities of mixed TiO₂ rare earth oxides [J]. *Journal of Zhejiang University (Sciences Edition)*, 27(1): 69~74 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Huifen and Cai Xiucheng. 1988. A study of the existing forms of iron in rutile [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 4: 348~356 (in Chinese).
- Zhao L, Yu J G and Cheng B. 2005. Preparation and characterization of SiO₂/TiO₂ composite microspheres with microporous SiO₂ core/mesoporous TiO₂ shell [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(6): 1 818~1 824.
- Zhao Shanrong. 2004. *Crystallography and Mineralogy* [M]. Beijing: Higher Education Press (in Chinese).
- Zhou Mingfei, Meng Fanning, Sun Zhaoqi, *et al.* 2008. Effect of annealing temperature on structural, composition and optical properties of TiO₂ films [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 37(2): 411~416 (in Chinese with English abstract).

Zong X, Yan H J, Wu G P, *et al.* 2008. Enhancement of photocatalytic H_2 evolution on CdS by loading MoS_2 as cocatalyst under visible light irradiation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 130(23): 7176~7177.

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.

高伟, 吴凤清, 罗臻, 等. 2001. TiO_2 晶型与光催化活性关系的研究[J]. *高等学校化学学报*, 22(4): 660~662.

郭可信, 叶恒强, 吴玉琨. 1983. 电子衍射图在晶体学中的应用[M]. 北京: 科学出版社.

刘娟, 鲁安怀, 郭延军, 等. 2003. 天然含钒金红石加热、淬火及电子辐射改性实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 339~344.

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代烃实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 345~348.

刘秀华, 吴仲成, 赵雅文, 等. 2009. 微量铂掺杂对 TiO_2 粉末结构和性能的影响[J]. *化学学报*, 67(6): 507~512.

刘延秋, 陈德文, 田秋, 等. 1999. ZnS/CdS 二元共胶体系光诱导电子转移及界面光催化行为的研究[J]. *中国科学(B辑)*, 29(1): 47~55.

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.

鲁安怀. 2003. 无机界矿物天然自净化功能之矿物光催化作用[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 323~331.

彭书传, 袁君, 庆承松, 等. 2007. $Fe_2O_3-TiO_2$ 复合光催化剂的制备及其对染料酸性大红降解的光催化活性研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 26(5): 462~466.

进藤大辅, 平贺贤二(刘安生译). 2002. 材料评价的高分辨电子显微方法[M]. 北京: 冶金工业出版社.

叶勤, 吴奎. 2006. 退火温度与ZAO透明导电薄膜晶体结构及特性关系的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 26(3): 195~199.

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.

张惠芬, 蔡秀成. 1988. 金红石中铁的存在形式的研究[J]. *矿物学报*, 4: 348~356.

赵珊茸. 2004. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社.

周明飞, 孟凡明, 孙兆奇, 等. 2008. 退火温度对 TiO_2 薄膜结构、组分和光学性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 37(2): 411~416.

www.yskw.com