

文章编号: 1000-6524(2003)04-0323-09

# 无机界矿物天然自净化功能之矿物光催化作用

鲁安怀

(北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

**摘要:** 在简述半导体光催化理论及TiO<sub>2</sub>多相光催化作用近30年研究现状的基础上,重点对国内外一直处于空白状态的天然含钒金红石光催化性能进行研究。天然含钒金红石中部分Ti<sup>4+</sup>被V<sup>5+</sup>包括Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>等杂质离子替代可引起其晶格畸变与缺陷。机械粉碎到70~80 μm后可使其晶胞膨胀0.33%,原位加热700~1100℃其晶胞可膨胀0.93%~2.13%,淬火改性其晶胞收缩0.01%~0.07%。受热改性其体相中V<sup>5+</sup>向表面偏析。对晶格畸变的修复可表现为晶面重构和再结晶作用及微应力释放作用。粉碎的金红石对卤代烃三氯乙烯和四氯乙烯具有一定的降解效果而表现出良好的光催化活性。加热1000℃,金红石对卤代烃的降解率明显提高。淬火1000℃和1100℃,金红石对卤代烃的降解速度大大加快。而电子辐射金红石对三氯乙烯的降解率则明显降低。通过52种金属氧化物和金属硫化物半导体矿物的初步研究,发现大多数金属氧化物矿物产生光电子的波长范围是249~777 nm,吸收光主要是可见光。而大多数金属硫化物矿物产生光电子的最大波长大于921 nm,吸收光主要是红外光,充分表明无机界具有光催化功能的半导体在可见光条件下就可以产生光电子与空穴。系统开展无机界矿物光催化作用研究,对揭示地球生命过程和环境演化有着不可替代的作用,对氧化降解地球表层系统中有机污染物尤其是不能自行降解的持久性有机污染物有着至关重要的作用。

**关键词:** 环境矿物学;天然含钒金红石;矿物光催化作用;降解有机污染物

**中图分类号:** P578.4<sup>+</sup>7;P579

**文献标识码:** A

## Mineralogical photocatalysis in natural self\_purification of inorganic minerals

LU An\_huai

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

**Abstract:** Based on a brief review of semiconductor photocatalytic mechanism and researches in the past 30 years on TiO<sub>2</sub> heterogeneous photocatalysis, this paper emphasizes that the natural vanadiferous rutile and its modified products, which have not been investigated by either Chinese or foreign research groups, degrade halogenated organic contaminants. By means of grinding, heating in situ, heating, quenching and electron irradiation, the natural rutile could be modified. The results show that the lattice distortion and defects in the natural rutile are attributed to the fact that part of Ti<sup>4+</sup> ions are replaced by V<sup>5+</sup> and other impurity ions such as Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>. Grinding rutile samples into powder with the particle size of 70~80 μm results in 0.33% increase of their lattice volumes. The lattice volumes distinctly increase by 0.93%~2.13% via heating in situ at 700~1100℃. On the contrary, quenching causes the lattice volumes decrease by 0.01%~0.07%. V<sup>5+</sup> ions in rutile are modified by heating segregation outwards to the surface, and the corresponding lattice distortion is rehabilitated by the role of reconstruction in certain crystal faces, recrystallization and release of the microstrain. Rutile modified by grinding shows some degree of photocatalytic efficiency in degrading trichloroethylene and tetrachloroethylene and has fair photoactivity. Heating at 1000℃ evidently improves the degradation ratio of rutile for the halohydrocarbons and the rutile quenched at 1000℃ and 1100℃ distinctly shows a higher degradation rate. The rutile modified by electron irradiation, however, has obviously lower degradation ratio for trichloroethylene. Furthermore, through the tentative study of 52 kinds of semiconducting metal oxides and metal sulfide minerals, it is found that, for most metal oxide minerals,

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(2001CCA02400); 国家自然科学基金资助项目(40172022)

作者简介: 鲁安怀(1962-), 男, 博士, 教授, 主要从事环境矿物学与环境矿物材料方向研究工作, E-mail: ahl@pku.edu.cn.

the maximal wavelength of the light, which can excite photoelectron, ranges from 249 to 777 nm, corresponding to the visible light, whereas that of metal sulfide minerals is 921 nm, corresponding to the infrared light. Therefore, the photogenerated electron-hole pairs could be excited by the visible light. Systemic researches on photocatalysis in minerals can play a unique role in revealing the life process of the earth and the environmental evolution. The researches are very important to the realization of oxidization of organic contaminants, especially the permanent organic contaminants that cannot be degraded by themselves, in the system of the earth's surface.

**Key words:** environmental mineralogy; natural vanadiferous rutile; mineral photocatalysis; degradation of organic contaminants

一般认为,光催化作用是指反应体系被光照射时才能发生化学反应的催化作用。化学催化作用、物理催化作用与生物催化作用是常见的催化作用,针对矿物的催化作用研究较为鲜见。天然矿物光催化作用主要表现在矿物半导体性质方面。大多数金属硫化物和金属氧化物属于半导体(Shuey, 1975; Waite, 1990)。在悠久的矿物学资源属性研究阶段,矿物半导体性质一直没有得到足够的重视,仅在金属矿床成因与找矿标志领域开展过积极研究,取得了一些理论和应用研究成果(邵伟等, 1990)。在新近的矿物学环境属性研究阶段(鲁安怀, 2000)发现,具半导体性质的矿物对光催化降解有机污染物,尤其是环境中难以自行降解的持久性有机污染物具有特异功效,日益受到矿物学工作者的极大关注,应在环境矿物材料领域特别加以系统研究。

## 1 半导体光催化理论

半导体理论表明(Marfunin, 1979),固体中填满电子的能带称为价带(VB),未被填充的能带称为导带(CB),能量较低的价带与能量较高的导带之间的区域没有能级,称为禁带。电子不能在禁带中存在,但可跨越禁带发生跃迁。按照禁带带隙大小,固体可以分为3种类型:价带与导带之间的带隙大于5 eV的固体属于非金属;带隙小于5 eV的固体为半导体;价带与导带重叠的固体为金属。显然金属的能带结构是连续的,可以从可能存在的最低能级到最高能级中发现电子。非金属的能带结构是不连续的,由一个充满电子的低能级价带和一个空的高能级导带构成。

正是由于半导体的能带间缺少连续区域,光生电子-空穴对的寿命相对较长,一旦受某些因素影响可发生电子-空穴分离赢得时间,故分离后的电子或空穴常常可以被利用。光生电子可产生还原作用,光生空穴产生氧化作用。但光在固体中穿透深度不大,能产生光生电子-空穴的位置极为靠近固体表面。在这么短的距离内,电子-空穴通过扩散迁移到达固体表面的过程非常迅速。当半导体的禁带宽度较大时,电子-空穴分属不同能带,相遇的机会不大,可以忽略电子和空穴在体相内的复合。当光生电子和空穴达到表面,通常可以发生两类反应,一是电子和空穴的简单复合,二是伴有化学反应的复合即光催化或光分解。所以要使光催化反应能有效进行,必须减少电子和空穴的复合。

半导体中光生空穴和光生电子的简单复合在 ns 或 ps 的

时间内就可以发生,从动力学观点看,只有在有关的电子受体或给体预先吸附在催化剂的表面时,界面电子的传递和被捕获才具有竞争性,因此催化剂具有一定的吸附性对光催化反应是必要的。从电化学角度看,光生空穴的电极电势为 1.0 V~3.5 V,能氧化绝大多数物质。光生电子的电极电势为 0.5 V~1.5 V,能还原绝大多数物质。由于它们的氧化还原电位高,反应驱动力大,光催化活性强,可以实现和加速一般情况下难以发生的化学反应。非金属绝缘体不可能被紫外线或可见光激发,因此不能作为光催化剂。金属中光生电子-空穴对复合速率非常快,使得光生电子或空穴与被吸附物质发生反应的几率非常小,也不能成为有效的光催化剂。

半导体掺杂理论表明(刘恩科等, 1997),杂质束缚态在半导体禁带中引入杂质能级,施主束缚态一般靠近导带底,而受主束缚态一般靠近价带顶。根据杂质能级在禁带中的位置可分为浅杂质能级和深杂质能级,分立的杂质能级可以各行其是,也可以相互叠加组成杂质能带,镶嵌在本征能带结构中离域能级,起到捕获光生电子和空穴的作用。这时半导体光生电子在吸收较低能量时即可发生跃迁,使得光谱发生红移,光响应性范围增大,光催化活性增强。当有微量杂质元素掺入晶体中时,可能在半导体晶格中引入缺陷位置,影响电子与空穴的复合或改变半导体的激发波长,从而改变光催化活性。杂质置换缺陷的存在可产生活性中心,也可能成为电子-空穴的复合中心,这两种作用的竞争结果决定催化活性的相对变化。

当两个能级不同的半导体材料结合在一起时,因为它们固有的电位不同,能级出现差别。在电位差驱动下,光生电子会迅速流动,从较高的导带注入到较低的导带,直到二者等电势为止(林建华等, 2003)。这样形成的肖特基势垒可能成为俘获激发电子的有效陷阱,光生载流子被分离,减少其复合概率。二元复合半导体催化活性的提高可归因于不同能级半导体间光生载流子的输运易于分离,能够有效抑制光生载流子的复合,提高系统的电荷分离效果,进而增加半导体-电解质溶液界面的静电荷转移效率,从而提高光催化活性。所以复合半导体的光催化效率明显高于单一半导体。

## 2 合成 TiO<sub>2</sub> 光催化剂

光催化降解法是一种高效的深度氧化过程,可将水体中的卤代烃类、脂肪、羧酸、表面活性剂、染料、含氮有机物、有机

磷杀虫剂等较快地完全氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{HCl}$  等无害物质,达到消毒、脱色、除臭的目的。1972年 Fujishima 等在 *Nature* 杂志上发表的在光电池中光辐射  $\text{TiO}_2$  可持续发生氧化还原反应的论文可以看作一个多相光催化新时代的标志(Fujishima *et al.*, 1972)。1976年 Carey 等成功地把  $\text{TiO}_2$  光催化氧化法应用于水中多氯联苯脱氯去毒(Carey *et al.*, 1976)。1985年 Matsunaga 等首先发现  $\text{TiO}_2$  在紫外光照射下有杀菌作用(Matsunaga *et al.*, 1985)。近20年来,利用合成  $\text{TiO}_2$  光催化降解污染物成为该领域最为活跃的一个研究方向。

在  $\text{TiO}_2$  氧化还原体系中,溶解氧和水与光生电子-空穴发生多相光催化作用,最终生成具有高度活性的游离基 $\cdot\text{OH}$ ,利用这种高度活性的羟基自由基可以氧化包括生物难以转化的各种有机物。其光催化机理表示如下: $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ ,  $h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$ ,  $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2\cdot$ ,  $2\text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^- + \text{O}_2$ ,  $h^+ + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH}$ 。1991年 Lawless 等的氘同位素实验以及1979年 Jaeger 和1985年 Harbour 等的 ESR 研究结果证明, $\cdot\text{OH}$  是一个活性物种,它无论在吸附相还是溶液相中都能引起物质的氧化反应,是光催化氧化中的主要氧化剂(贺北平等,1993)。

Vogel 等将窄禁带半导体  $\text{CdS}$  引入宽禁带半导体  $\text{TiO}_2$  形成复合半导体光催化剂(Vogel, 1994)。Bedja 等对  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  等复合半导体做了系统研究(Bedja, 1995),这种  $\text{TiO}_2$  复合半导体的光谱响应范围可扩展到可见光波段。以  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  复合半导体为例(孙晓君等,2001),当用足够能量的光激发时, $\text{CdS}$  与  $\text{TiO}_2$  同时发生电子带间跃迁,由于导带和价带能级的差异,光生电子将聚集在  $\text{TiO}_2$  的导带上,而空穴则聚集在  $\text{CdS}$  的价带上,光生载流子得到分离。当照射光的能量较小时,只有  $\text{CdS}$  发生带间跃迁, $\text{CdS}$  产生的激发电子输运到  $\text{TiO}_2$  导带而使光生载流子得到分离,使催化活性提高。对  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdSe}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  等体系的研究均证实,复合半导体比单个半导体具有更高的催化活性。Choi 等系统地研究过渡金属掺杂  $\text{TiO}_2$  的光催化特性,认为光化波段扩展主要归因于杂质在能级结构中形成亚能级,使光激发需要的能量变小,从而引起吸收边的红移(Choi, 1994)。利用稀土元素在  $\text{TiO}_2$  中进行改性(岳林海等,2000)研究表明,稀土元素离子半径一般都大于钛离子,因此当掺杂离子或它们的氧化态或还原态扩散入  $\text{TiO}_2$  晶格中时,会引起较大的晶格畸变和膨胀,这种晶格膨胀所导致的逃离晶格氧原子和吸附  $\text{O}^-$  可提供额外的空穴及电子捕获途径,使  $\text{TiO}_2$  悬浮体系的光催化性能有较大幅度的提高。

围绕利用半导体多相光催化降解有机污染物,世界各国的环境科学工作者已经进行了近30年的探索和实践。早期研究大都将  $\text{TiO}_2$  与废水组成悬浮液,反应器结构简单,但催化剂无法连续重复使用,必须经过滤、离心、絮凝等方法将催

化剂回收,且分离回收过程复杂,影响光催化技术的推广应用。当前大量的工作都集中在如何将催化剂负载化并设计出高效而功能强大的光催化反应器,以使其能够真正应用在实际工程之中。目前需要解决的理论与应用问题有:①制备经济、高效的催化剂。目前所研究的催化剂多在实验室制备,制备和改性工艺繁琐,成本较高,不适宜应用于大规模的实际废水处理,使光催化技术应用受到限制。②改变光谱响应,充分利用太阳能资源。目前大部分  $\text{TiO}_2$  催化剂的光谱响应范围都在紫外光附近,如何提高催化剂的光谱响应,充分利用太阳能,是催化剂研究的主要方向。③设计经济可行的废水处理工艺流程,既可以充分利用太阳能资源,又能使催化剂发挥其最大的催化性能是光催化技术应用的一个关键工艺。

### 3 天然含钒金红石光催化剂

目前国内外广为使用的  $\text{TiO}_2$  即钛白粉均是精细化工产品,主要原料是钛铁矿或钒钛磁铁矿等含钛氧化物矿物,工艺繁琐,成本高,不仅价格较昂贵,而且在生产过程中产生大量废水、废气、废渣等污染环境,而利用天然金红石降解有机物的研究却一直处于空白状态。笔者正在开展的利用天然含钒金红石降解卤代有机污染物方法研究取得如下主要进展。

#### 3.1 V 替代 Ti 与晶格畸变

天然含钒金红石中平均含  $\text{TiO}_2$  96.49%、 $\text{V}_2\text{O}_5$  1.22%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.39%、 $\text{ZnO}$  0.35%、 $\text{CuO}$  0.22%。V、Fe、Zn 和 Cu 等元素都是近年来国际上对  $\text{TiO}_2$  进行掺杂改性采用较多的微量元素,它们对提高金红石光催化活性及扩大其光谱响应范围等大有益处。通过粉晶 X 射线衍射分析也证明这些杂质并不呈独立氧化物形式,而是以杂质原子进入晶格。天然金红石中 Pb、Cr、Cd、Hg、As 等有毒有害元素含量极低,可避免直接造成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)。

Depero 等(1993,1994)对  $\text{TiO}_2$  中的 V 研究表明,V 易于形成配位数低于6的形式,势必会造成配位多面体的扭曲。V 含量与结构中的微应力有直接联系,V 含量增加,其内部结构中的微应力增加。当 V 含量增加到一定程度,呈  $\text{V}_2\text{O}_5$  氧化物的形式析出后,晶体结构中的微应力急剧降低,说明 V 在晶体结构中对 Ti 的替代可引起晶格畸变,造成结构微应力的产生。对掺杂 V 的金红石进行加热后,其微应力会被释放。研究者认为 V 的不同氧多面体几何配位形式对其电子构型有影响,决定 V 在  $\text{TiO}_2$  结构中表现的价态。当 V 处于最外层氧原子的下方 0.05 nm 位置时,V 表现为 4 价;当顶点的氧原子被化学吸收,V 表现为 5 价,呈典型的较为稳定的三方双锥配位。

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  作为一种催化剂, $\text{V}^{5+}$  的掺杂使  $\text{TiO}_2$  变成更稳定的金红石型结构,金红石型  $\text{TiO}_2$  对紫外光线的吸收能力以及对氧气的敏感性均优于锐钛矿。 $\text{V}^{5+}$  的掺杂还能提高其半导体性、调节紫外吸收和提高氧气敏感特征以促进光催化活

性(林明等, 2001)。对 TiO<sub>2</sub> 采用离子注入法进行钒离子掺杂(向钢等, 2002), 吸收光谱红移到 600 nm 附近, 可将激发光的波长范围扩大到可见光区, 且掺杂浓度越大, 吸光度增加越大, 吸收光谱红移越大。禁带宽度梯度化的 Ti<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜表面的钒能级强烈影响光电化学性质, 具备能带连续变化、光电化性能的稳定及宽的光响应区域特征(赵高凌等, 2001)。

Choi 等(1994)研究掺杂 Fe 的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂降解处理氯仿和四氯化碳的效果, 将光化波段的扩展主要归因于杂质在能级结构中形成的亚能级。亚能级的形成使光激发需要的能量小于带隙能量 E<sub>g</sub>, 从而引起吸收边的红移。掺杂 0.1% 的铁离子使 TiO<sub>2</sub> 纳米晶的粒径变小, 吸收带边发生红移, 荧光峰明显增强。降解率与纯 TiO<sub>2</sub> 相比有明显提高, 在可见光下也有较好的催化效果。

该天然金红石属于氧缺位的非计量化合物, 从半导体理论来看(李荣生等, 1990), 负离子缺位的非计量化合物中, 空位要束缚电子以保持电中性, 其束缚的电子在外界所给予能量作用下可变成准自由电子, 因此该金红石为 n 型半导体。对金红石和锐钛矿中 Ti 原子的替代问题研究, 从 1965 年 Shannon 和 Pask 开始(Depero *et al.*, 1993)一直在进行这方面的讨论。他们一致认为杂质离子的本质在于控制 TiO<sub>2</sub> 的化学配比, 使氧空位更加集中。表面空位容易对氧进行吸附, 而这些吸附氧就是光生电子的俘获剂, 剩下起氧化作用的光生空穴, 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。

### 3.2 改性实验与晶格缺陷

在粉晶 X 射线衍射图中, 该天然金红石主要晶面有 (110)、(101)、(111)、(112)、(001)、(200)、(210)、(211)、(220) 等, 各晶面指数与粉晶 X 射线衍射显示指标一致。但对应于内部结构中非整数周期的调制结构还存在一些无法标定的晶面间距(表 1)。可能是由于该天然金红石自身存在的缺陷或是机械破碎对晶格的改造所致。衍射点的变形和拉长以及不规则和额外衍射斑点的存在, 都显示该金红石结构

内部缺陷十分发育。

缺陷存在还表现在位错方面。由断裂原子面和位错附近的晶格畸变所产生的相位衬度极为普遍, 都是位错在结构缺陷上的反映。但是不同改性样品与原样在缺陷上存在一定差别。原样中以相位衬度为主。经粉碎后, 结构中出现插入半原子面以及呈倒 V 形相交的位错, 可以认为是机械粉碎对金红石内部结构缺陷进一步改造的结果。淬火样品缺陷形式表现为线状位错和晶界, 特别是三叉晶界的出现是金红石发生再结晶作用的反映, 可能是金红石 DTA 图谱中出现吸热峰的直接原因。淬火 1 000 °C 后金红石结构缺陷类型简单、数量减少, 这是再结晶作用使晶体结构趋于完整的缘故。

晶格条纹变化能反映出晶格面网间距的变化。由原样到粉碎样品, 随金红石粒径的不断减小, 指标化条纹面网间距在增大, 是晶格发生膨胀的表现(表 1)。粉碎样品再经 700 °C 加热并淬火后, 其面网间距由 0.32 nm 膨胀到 0.33 nm, 再继续加热到 900 °C 淬火后, 继续膨胀到 0.34 nm。也可以认为 700 °C 淬火面网间距 0.47 nm 是由对应粉碎样品面网间距 0.46 nm 的膨胀所致。但总体上淬火改性要比粉碎改性使金红石条纹发生变化的程度高。

超结构(调制结构)现象在 6 个样品中都可以观察到, 说明该金红石原样和粉碎及加热淬火改性样品中超结构都比较发育。超结构在衍射图中强弱斑点相间呈有规律排列, 并具有一定对称形状。在高分辨图像中表现为晶面条纹的粗细相间分布, 或呈一定角度相交。超结构引起的调制周期为原有的 2 倍和 3 倍。结构中的部分 Ti<sup>4+</sup> 被 V<sup>5+</sup> 包括 Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 等杂质离子替代是导致其调制结构形成的主要因素。

点缺陷在显微图像上是原子位置的缺失。在加热淬火条件下, 晶格发生膨胀, 晶面间距便随之增加, 同时大量空位发生聚集, 形成位错。Menetrey 等(2003)对含有缺陷的金红石表面吸附特性研究时指出, 要实现小型缺陷的集中, 必须要求有大型超结构的存在。显然, 该天然金红石所孕育的大型超结构可为缺陷的聚集提供便利。

表 1 天然含钒金红石及其改性产物中晶格缺陷特征 TEM 分析

Table 1 Crystal defects of natural vanadiferous rutile and its modified products by TEM

样品	原样	机械粉碎		淬火		
	0.1~1.0 mm	70~80 μm	10~30 μm	700 °C	900 °C	1 000 °C
衍射图	衍射点呈拉长直线	不规则衍射点	额外衍射点	额外衍射点	衍射点复杂, 斑点拉长	衍射点变形, 额外衍射点
缺陷	晶格畸变相位衬度, 断裂原子面, 线状位错	断裂原子面, 畸变相位衬度	插入半原子面, 倒 V 形相交位错, 断裂原子面, 相位衬度	线状位错, 晶界, 断裂原子面, 相位衬度, 位错扭折现象	线状位错, 晶界, 断裂原子面, 相位衬度	线状位错
晶格条纹	0.25, 0.35, 0.75 nm	0.32, 0.64 nm	0.46, 0.48, 0.60, 0.62, 0.96 nm	0.33, 0.47, 0.48, 0.83, 0.93 nm	0.34, 0.48 nm	0.52 nm
超结构	粗细条纹夹角 66°/114°, 周期 3 倍	粗细条纹夹角 60°/120°, 周期 2 倍	粗细条纹相间, 周期 2 倍	粗细条纹相间, 周期 2 倍	微形貌图中观察到晶面条纹	微形貌图中观察到晶面条纹

据李宁(2003)资料整理。

### 3.3 机械粉碎与晶胞膨胀

天然含钒金红石粒度为 0.1~1.0 mm, 晶胞体积为 62.300  $\text{\AA}^3$ , 机械粉碎到 70~80  $\mu\text{m}$  时, 晶胞参数  $a_0$ 、 $c_0$  和  $V_0$  均增大, 晶胞体积可增加 0.33%。金红石晶胞发生膨胀, 类似于矿物破裂面上所发生的弛豫现象(鲁安怀, 2001)。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(Vaughan *et al.*, 1995), 在进行球磨时, 部分机械能转换成热能。粉体在机械冲击力和剪切力的作用下, 当破坏应力极限大于晶格滑动极限时, 晶粒减小, 相应的晶格畸变增加, 实质是位错的增值和移动(吴其胜等, 2002)。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, 成为能量的储存处, 形成化学活化点, 也可以增加光催化剂的化学活性。岳林海等(2000)认为晶胞体积或晶格膨胀程度对  $\text{TiO}_2$  光催化性起到了重要作用。其研究表明, 较大的晶格畸变和应变能的存在导致晶格表面的氧原子从晶格逃逸, 容易形成表面氧空位, 参与对光生电子的俘获。由此说明, 原样的金红石表面氧空位的存在会增加表面氧的吸附, 俘获光生电子; 晶胞膨胀的金红石表面氧原子逃逸后, 还能增加表面氧空位俘获光生电子的能力, 更加降低光生电子和空穴的复合几率。由此可以认为粉碎的金红石能表现出更好的光催化活性, 粒度越细所具有的光催化活性越高。

### 3.4 改性产物表征与降解卤代烃效果

对天然含钒金红石进行机械粉碎、原位同步加热、普通加热、淬火和电子辐射改性处理, 利用多种测试方法对改性产物进行表征, 并与降解卤代烃实验对比, 结果如下。

**XPS 表面化学成分** 利用 XPS 方法对改性金红石表面化学成分进行定量分析。金红石样品经过改性后表面  $\text{V}^{5+}$  的含量有不同程度的增加, 其中在 1000  $^\circ\text{C}$  淬火样品中最为明显, 淬火样品中  $\text{V}^{5+}/\text{Ti}^{4+}$  的数值比粉碎样品增加将近 1 倍, 其次是 1000  $^\circ\text{C}$  加热样品, 电子辐射样品稍有增加。改性处理样品表面  $\text{O}^{2-}/\text{Ti}^{4+}$  数值变化大小顺序与  $\text{V}^{5+}/\text{Ti}^{4+}$  数值较一致。淬火样品中表面吸附水含量( $\text{H}_2\text{O}+\text{OH}^-$ )也比粉碎样品有所增加, 加热样品表面吸附水量也有增加, 而辐射样品中吸附水含量却相对较少。这充分表明淬火改性使金红石体相中  $\text{V}^{5+}$  向表面发生偏析, 增加表面的缺陷浓度可导致表面吸附水能力增强(刘娟等, 2003)。

**IR 中 OH<sup>-</sup> 含量** 红外光谱图谱中在 3400  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰是 O-H 伸缩振动峰。淬火样品的吸收峰面积明显大于其他样品, 表明其表面吸附水量最多。加热样品与粉碎样品吸收峰面积相当, 电子辐射样品红外吸收图谱中没有吸附水的峰, 与上述 XPS 分析结果十分吻合(刘娟等, 2003)。

**晶胞变化率  $\Delta V$**  原位加热过程中, 在 700~1100  $^\circ\text{C}$  范围内, 金红石晶胞体积可大幅度增加, 达 0.93%~2.13%。待受热样品冷却到室温条件下, 金红石晶胞体积还会减小, 但比受热前大, 只有淬火条件下金红石晶胞体积发生收缩 0.01%~0.07%。电子辐射改性对金红石晶胞体积影响小。在对粉碎金红石进行原位加热改性时, 低于 800  $^\circ\text{C}$  时单调增

加, 在 800  $^\circ\text{C}$ 、900  $^\circ\text{C}$ 、1000  $^\circ\text{C}$  晶胞参数虽然有增大趋势, 但幅度不大。高于 1000  $^\circ\text{C}$  又开始呈现增大趋势, 膨胀程度达 2.13%。晶胞体积增大不明显的温度区间正好对应 DTA 的吸热峰位置, 表明该金红石在 800~1000  $^\circ\text{C}$  时所吸收的热量不能使其晶胞膨胀, 可能存在其他热效应机理, 或是受热作用对晶格畸变进行修复, 表现为对应晶面的重构和再结晶作用以及微应力的释放(李宁, 2003)。

**DTA 曲线特征** 天然金红石的标准差热曲线为近直线型(黄伯龄, 1987)。但该天然含钒金红石差热图谱中却出现两个较为显著的吸热峰(李宁, 2003)。84.5  $^\circ\text{C}$  吸热峰由吸附水引起, 有意义的是在 784~1030  $^\circ\text{C}$  温度区间出现小型吸热峰。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, 还是金红石相。这一变化特征与样品进行原位加热过程中金红石晶胞体积变化规律所反映的现象一致, 是由于该金红石样品中相应晶面发生重构或由于缺陷密度增大而导致的再结晶作用, 也可能是由于杂质钒所导致的结构微应力的释放作用所致。

**晶面发育程度** 金红石晶体结构中(200)和(210)晶面在原位加热过程中达到 900  $^\circ\text{C}$  时衍射积分强度最大, (002)、(110)、(101)、(310)和(301)晶面在 1000  $^\circ\text{C}$  时衍射积分强度较大(李宁, 2003)。这可能是由于随温度增加, 缺陷密度有所增大而发生再结晶作用所致, 进一步说明该金红石在 800~1000  $^\circ\text{C}$  吸热作用主要使这些晶面得到进一步发育与完善, 同样表明受热作用对晶格畸变的修复可表现为对应晶面的重构和再结晶作用以及微应力的释放作用。

**正电子湮没寿命谱** 根据正电子捕获湮没的三态捕获模型,  $\tau_m = \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2 + \tau_3 I_3$ , 为正电子平均寿命。与原样相比, 辐射样品的  $\tau_m$  增大, 而淬火样品的  $\tau_m$  减小, 说明辐射使样品中的缺陷增加, 淬火处理使样品中的缺陷减少。但 900  $^\circ\text{C}$  淬火样品的正电子湮没特性与其他样品显著不同,  $\tau_m$  最小即缺陷最少, 说明在 900  $^\circ\text{C}$  时样品中单空位尺寸的自由体积缺陷的浓度显著增加。结合 DTA 和 XRD 的分析结果, 进一步证实样品结构在 900  $^\circ\text{C}$  发生调整变化。

**降解卤代烃效果** 在 400  $\mu\text{g/L}$  三氯乙烯和四氯乙烯溶液中加入一定量金红石样品, 结果表明, 机械粉碎的天然金红石对卤代烃具有一定的降解效果而表现出光催化活性。加热到 1000  $^\circ\text{C}$  的金红石对卤代烃的降解率明显提高。对金红石进行从 700  $^\circ\text{C}$  到 1100  $^\circ\text{C}$  淬火改性, 1000  $^\circ\text{C}$  和 1100  $^\circ\text{C}$  两个温度下淬火样品的活性有较大的提高, 对三氯乙烯和四氯乙烯的降解速度大大加快。降解后的三氯乙烯和四氯乙烯的浓度都低于 5  $\mu\text{g/L}$ , 完全达到国家排放标准。700  $^\circ\text{C}$ ~900  $^\circ\text{C}$  之间淬火样品的催化活性略有提高。利用电子辐射改性的金红石样品降解三氯乙烯, 降解率反而有所降低(李巧荣, 2003)。

## 4 无机界矿物光催化剂

无机界矿物天然自净化功能(鲁安怀, 1997, 1999, 2001,

2002)为近年来地球表层系统中矿物环境属性研究领域中的重要内容之一,而半导体矿物光催化作用就是一种矿物天然自净化功能的具体体现。半导体矿物的导电性既不像金属导体自然铜,也不像绝缘体食盐,主要表现为空的导带中电子或满的价带中空穴载流子迁移导电(Waite, 1990)。载流子有3种来源途径:偏离的契尔马克分子、固溶体中微量元素和热激发(Shuey, 1975)。属于本征半导体矿物较少,其中数目相等的载流电子和空穴由受激发作用产生,如毒砂 $\text{FeAsS}$ 和软锰矿 $\beta\text{-MnO}_2$ 等。大多数半导体矿物属于非本征半导体,其中载流电子或载流空穴由矿物中的类质同像和点缺陷所造成的杂质能级产生。当杂质能级的位置靠近导带时,矿物晶体受激发作用可使杂质能级中电子进入导带,而同时产生的空穴被定域在杂质能级内,矿物中主要载流子为电子,矿物中杂质成为施主,这种矿物为n型半导体矿物,如 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CuFeS}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等。当杂质能级的位置靠近价带时,矿物晶体受激发作用跃出的电子陷入并定域在杂质能级,留在价带的空穴成为主要载流子,矿物中杂质成为受主,为p型半导体矿

物,如 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等。实际上多数矿物为n+p型混合半导体矿物,导型取决于浓度和迁移率占主导的载流子,如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeS}_2$ 等(Waite, 1990)。黄铁矿中替代 $\text{Fe}^{2+}$ 的 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等是杂质施主, $\text{S}^{2-}$ 的空位也是施主,形成n型半导体矿物。黄铁矿中替代S的As、Sb、Te等以及 $\text{Fe}^{2+}$ 的空位均为受主,形成p型半导体矿物(Shuey, 1975)。

笔者最近对无机界26种金属氧化物和26种金属硫化物半导体矿物的带隙能量及产生光电子的最大波长资料进行总结整理,结果如表2所示。发现大多数金属氧化物矿物半导体带隙能量大于1.5 eV,产生光电子的波长范围是249~777 nm,吸收光主要是可见光,少部分为紫外光。而大多数金属硫化物矿物半导体带隙能量却小于1.5 eV,产生光电子的最大波长大于921 nm,吸收光主要是红外光,也有一小部分波长范围是345~740 nm,可吸收可见光。显然无机界具有光催化功能的半导体矿物在可见光条件下就可以产生光电子与空穴,为认识与利用地球表层系统中无机界过程与产物开辟了崭新的研究领域。能吸收从紫外光到可见光的半导

表2 天然半导体矿物的带隙能量 $E_g$ 及产生光电子的最大波长 $\lambda$   
Table 2 Band gap  $E_g$  and maximal wavelength of light deriving photoelectron  $\lambda$

中文	英文	化学式	$E_g/\text{eV}$	$\lambda/\text{nm}$	中文	英文	化学式	$E_g/\text{eV}$	$\lambda/\text{nm}$
斜锆石	Baddeleyite	$\text{ZrO}_2$	5.00	249	闪锌矿	Sphalerite	$\text{ZnS}$	3.60	345
黑锡矿	Romarchite	$\text{SnO}$	4.20	296	硫锰矿	Alabandite	$\text{MnS}$	3.00	414
镁钛矿	Geikielite	$\text{MgTiO}_3$	3.70	336	雌黄	Orpiment	$\text{As}_2\text{S}_3$	2.50	497
方锰矿	Manganosite	$\text{MnO}$	3.60	345	硫镉矿	Greenockite	$\text{CdS}$	2.40	518
绿镍矿	Bunsenite	$\text{NiO}$	3.50	355	二硫锡矿	Berndtite	$\text{SnS}_2$	2.10	592
锡石	Cassiterite	$\text{SnO}_2$	3.50	355	辰砂	Cinnabar	$\text{HgS}$	2.00	622
绿铬矿	Eskolaite	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	3.50	355	红铊矿	Lorandite	$\text{TlAsS}_2$	1.80	691
红锌矿	Zincite	$\text{ZnO}$	3.20	388	辉锑矿	Stibnite	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	1.72	723
锐钛矿	Anatase	$\text{TiO}_2$	3.20	388	硫汞锑矿	Livingstonite	$\text{HgSb}_4\text{S}_8$	1.68	740
红钛锰矿	Pyrophanite	$\text{MnTiO}_3$	3.10	401	辉钨矿	Tungstenite	$\text{WS}_2$	1.35	921
金红石	Rutile	$\text{TiO}_2$	3.00	414	硫砷铜矿	Enargite	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	1.28	971
方锑矿	Senarmontite	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	3.00	414	辉钼矿	Molybdenite	$\text{MoS}_2$	1.17	1062
铅黄	Massicot	$\text{PbO}$	2.80	444	辉铜矿	Chalcocite	$\text{Cu}_2\text{S}$	1.10	1130
铋华	Bismite	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	2.80	444	硫锡矿	Herzenbergite	$\text{SnS}$	1.01	1231
钒赭石	Shcherbinaite	$\text{V}_2\text{O}_5$	2.80	444	斑铜矿	Bornite	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	1.00	1243
钛铁矿	Ilmenite	$\text{FeTiO}_3$	2.80	444	黄铁矿	Pyrite	$\text{FeS}_2$	0.95	1309
针铁矿	Goethite	$\text{FeOOH}$	2.60	478	辉银矿	Argentite	$\text{Ag}_2\text{S}$	0.92	1351
方铁矿	Wuestite	$\text{FeO}$	2.40	518	硫砷钴矿	Cobaltite	$\text{CoAsS}$	0.50	2486
方镉矿	Monteponite	$\text{CdO}$	2.20	565	方硫锰矿	Hauerite	$\text{MnS}_2$	0.50	2486
赤铁矿	Hematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.20	565	硫镍矿	Polydymite	$\text{NiS}$	0.40	3108
赤铜矿	Cuprite	$\text{Cu}_2\text{O}$	2.20	565	方铅矿	Galena	$\text{PbS}$	0.37	3360
橙红石	Montroydite	$\text{HgO}$	1.90	654	黄铜矿	Chalcopyrite	$\text{CuFeS}_2$	0.35	3552
黑铜矿	Tenorite	$\text{CuO}$	1.70	731	方硫镍矿	Vaesite	$\text{NiS}_2$	0.30	4144
褐铊矿	Avicennite	$\text{Tl}_2\text{O}_3$	1.60	777	毒砂	Arsenopyrite	$\text{FeAsS}$	0.20	6216
软锰矿	Pyrolusite	$\text{MnO}_2$	0.25	4972	磁黄铁矿	Pyrrhotite	$\text{FeS}$	0.10	12431
磁铁矿	Magnetite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.10	12431	铜蓝	Covellite	$\text{CuS}$	0.00	

注:紫外光波长为380~10 nm,可见光波长为380~780 nm,红外光波长为780~ $1 \times 10^7$  nm;矿物产生光电子的最大波长 $\lambda$ 为自行计算获得;矿物名称据王濮等(1982);矿物带隙能量 $E_g$ 据Boldish(1998), Brezonik(1993), Butler(1978), Dovgii(1966), Efstathiou(1968), Freidman(1983), Halouani(1982), Jaegermann(1988), Kanemoto(1992), Mills(1988), Nozik(1978), Oosawa(1989), Quarto(1997), Rodriguez(1998), Sakkopoulos(1984), Sculfort(1984), Shuey(1975), Sugiura(1974), Temmerman(1993), Wei(1997), Xu(2000), Zhang(1991)资料编制。

体矿物最为引人注目,因为在此光波区域光生电子在矿物-水界面转移过程能够得到诱导与增强。业已或正在开展的研究工作涉及到的半导体矿物主要有金红石、软锰矿、磁铁矿、赤铁矿、针铁矿、锡石、黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和辉铋矿等,利用它们在可见光下产生的电子还原高价有毒无机污染物及利用所产生的空穴氧化难以自行降解的有毒有机污染物,目前已取得了一系列有价值的理论与应用成果。

事实上,在地球表层系统中,金属氧化物矿物和金属硫化物矿物半导体光催化作用在地球表面多个圈层交互作用过程中一直发挥着积极作用。不仅无机界物质演化离不开这一作用,就连地球早期生命的起源也与半导体矿物密不可分。如将  $\text{CO}_2$  还原为  $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{H}^+$  还原为  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  还原为  $\text{NH}_4^+$  等反应过程都可以在半导体矿物催化作用下发生,将  $\text{CO}_2$  还原为甲酸是合成有机物分子的非生物路径的第一步(Schoonen, 1998)。新近研究还表明,四方硫铁矿(Mackinawite,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) 为准稳定型,具有层状结构、颗粒细小、活性表面大等特征。硫复铁矿(Greigite,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) 也属于准稳定型,具有强铁磁性,是趋磁细菌的主要成分。它们最终都要向稳定型黄铁矿(Pyrite,  $\text{FeS}_2$ ) 转化。而黄铁矿具有各向异性,对硫的分布还具有手性特征,可使吸附到其表面的有机物质优先手征性发育,可能是起因于生物学分子的优先手征性,其表面可成为前生命分子形态的模板。生命起源的诸多基本物质如细胞膜、蛋白质和核酸都已经在实验室的这一铁硫系统中被合成,其中铁的硫化物光催化表面作用是关键问题(Rickard, 2002)①。

以往人们常认为“万物生长靠太阳”,当然这里所说的万物主要指的是有机界生物。如今完全有理由认为,无机界矿物尤其是金属氧化物和硫化物矿物发生、发展、变化过程中可见光的催化作用同样发挥着关键性作用,无机界矿物也要靠太阳。这里需要强调的是,太阳对矿物影响不仅仅是外生地质作用过程中的风化作用。这样以来,靠太阳的“万物”既包括有机界生物,也包括无机界矿物,恰恰是生物和矿物才能完整地构筑自然界中的万物。

## 5 结论

(1) 近30年来对  $\text{TiO}_2$  多相光催化作用研究虽已取得较大进展,但是如何制备经济高效的催化剂、改变光谱响应而充分利用太阳资源、设计经济可行的废水处理工艺流程等仍然是需要解决的理论与应用问题。天然金红石所含有的杂质成分特征、所具有的晶格缺陷类型、所拥有的受热作用特性以及所享有的超细粉碎效应等,在光催化氧化方面孕育有独特性能,在降解卤代有机物方面有潜在功能。

(2) 天然含钒金红石中部分  $\text{Ti}^{4+}$  被  $\text{V}^{5+}$  包括  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  等杂质离子替代,可引起其晶格畸变与缺陷。对其进行机械粉碎、同步加热、普通加热、淬火和电子辐射改性处理,结果表明,金红石经机械粉碎 70~80  $\mu\text{m}$  可使其晶胞膨胀

0.33%,原位加热 700~1100  $^\circ\text{C}$  其晶胞可大幅度膨胀达 0.93%~2.13%,淬火改性其晶胞收缩 0.01%~0.07%,电子辐射改性对金红石晶胞体积影响较小。金红石经过受热改性后表面  $\text{V}^{5+}$  含量有不同程度的增加,是其体相中  $\text{V}^{5+}$  向表面发生偏析作用的体现。受热作用对晶格畸变的修复可表现为对应晶面的重构和再结晶作用以及微应力的释放作用。对金红石进行淬火改性可增加其表面的缺陷浓度,导致表面吸附水能力增强。

(3) 粉碎的天然含钒金红石对卤代烃三氯乙烯和四氯乙烯具有一定的降解效果而表现出良好的光催化活性。加热 1000  $^\circ\text{C}$  改性金红石对卤代烃的降解效率明显提高。对金红石进行 1000  $^\circ\text{C}$  和 1100  $^\circ\text{C}$  淬火改性时,其光催化活性有较大提高,对卤代烃的降解速度大大加快,降解后的三氯乙烯和四氯乙烯的浓度都低于 5  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,完全达到国家排放标准。电子辐射改性的金红石对三氯乙烯的降解率有所降低。

(4) 对 52 种金属氧化物和金属硫化物半导体矿物资料的初步总结研究发现,大多数金属氧化物矿物产生光电子的波长范围是 249~777 nm,吸收光主要是可见光,少部分为紫外光,而大多数金属硫化物矿物产生光电子的最大波长大于 921 nm,吸收光主要是红外光,也有一小部分可吸收可见光。显然无机界具有光催化功能的半导体矿物在可见光条件下就可以产生光电子与空穴,为认识与利用地球表层系统中无机界过程与产物开辟了崭新的研究领域。

(5) 当前虽然普遍认识到矿物表面可以起到催化剂的作用,但一直很少通过研究来确定常见矿物表面对地质反应过程与环境相关反应过程的催化作用(Schoonen, 1998)。系统开展无机界矿物光催化作用的研究,对于揭示地球生命过程和环境演化有不可替代的作用。地球表层系统中有机污染物尤其是不能自行降解的持久性有机污染物防治问题愈加迫切,有机物降解实质上是被氧化分解,无机界矿物光催化氧化作用至关重要。因此如何认识与利用地球表层系统中业已存在的金属氧化物和硫化物半导体矿物所具有的优异光催化作用是一个值得进一步深入探讨的重大课题。

## References

- Bedja I and Kamatp V. 1995. Capped semiconductor colloids synthesis and photoelectrochemical behavior of  $\text{TiO}_2$ -capped  $\text{SnO}_2$  nanocrystallines[J]. *J. Phys. Chem.*, 99(22): 9182~9188.
- Boldish S I and White B E. 1998. Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals[J]. *American Mineralogists*, 83, 865~871.
- Brezonik P. 1993. *Chemical Kinetics and Process Dynamics in Aquatic Systems*[M]. Lewis Publishers, 754.
- Bulter M A and Ginley D S. 1978. Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces from atomic electronegativities[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 125, 228~232.

① 英国 Cardiff 大学 Rickard D. 教授于 2002. 10. 10. 应作者邀请在北京大学所做的题为 Origin of life 的学术报告。

- Carey J H, Lawrence J and Tosine H M. 1976. Photodechlorination of PCBs in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension[J]. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16: 697~ 701.
- Choi W, Termin A and Hoffmann M R. 1994. The role of metal ion dopants in quantum sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. *J. Phys. Chem.*, 98(51): 13 669~ 13 679.
- Depero L E. 1993. Coordination geometry and catalytic activity of vanadium on TiO<sub>2</sub> 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.
- Dovgii Y O and Bilen' kii B F. 1966. Investigation of the fundamental absorption edges of  $\alpha$ - Hgs singal crystals[J]. *Sovit Physics . Solid State*, 8, 1 280~ 1 282.
- Efstathiou A and Levin E R. 1968. Optical properties of As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, (As<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 58, 373~ 377.
- Freidman S P and Gubanov V A. 1983. Electronic structure of 3d\_metal monosulides by the X $\alpha$  discrete variational method[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 44, 187~ 194.
- Fujishima A and Hashimoto K. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 238: 37~ 38.
- Halouani F E and Deschavres A. 1982. Interfaces semi\_conducteur\_electrolyte: correlations entre le potentiel de bande plate et les echelles d'electronegativite[M]. *Material Research Bulletin*.
- 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).
- Huang Bailing. 1987. DTA Identification Manual of Mineral[M]. Beijing: Science Press House.
- Jaegermann W and Tributsch W. 1988. Interfacial properties of semiconducting transition metal chalcogenides[J]. *Progress in Surface Sciences*, 29, 1~ 167.
- Kanemoto M, Hosokawa H, Wada Y, *et al.* 1992. Semiconductor catalysis: effective photoreduction of carbon dioxide catalyzed by ZnS quantum crystallites with low density of surface defects[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 96, 3 521~ 3 526.
- Li Ning. 2003. Mineralogical characteristics of natural V-bearing rutile and its photocatalysis[D]. Beijing: Peking University (in Chinese with English abstract).
- Li Rongsheng, Zhen Kaiji and Wang Guojia. 1990. Basis of Catalysis [M]. Beijing: Science Press House (in Chinese).
- Li Qiaorong. 2003. Experimental study on photocatalytic degradation of dyes and halo hydrocarbons by natural rutile[D]. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Lin Jianhua and Jing Xiping. 2003. Material Chemistry[M]. Peking University Teaching Material (in Chinese).
- Lin Ming, Fan Yining, Liu Liu, *et al.* 2001. Preparation of ultrafine V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- TiO<sub>2</sub> composite oxide catalyst by high\_energy ball milling method[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 22(6): 585~ 588 (in Chinese with English abstract).
- Liu Enke, Zhu Bingsheng and Luo Jinsheng. 1997. Semiconductor Physics [M]. Xi'an: Xi'an Traffic University Press House (in Chinese).
- 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).
- Lu Anhuai. 1997. A new survey of environmental mineralogical materials [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 16(3): 184~ 187 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 1999. The application of environmental mineral materials to the treatment of contaminated soil, water and air[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(4): 292~ 300 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2000. Development of properties of mineralogy from resource to environmental[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 245~ 251 (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).
- Lu Anhuai. 2002. Environmental properties of minerals and natural self-purification of inorganic minerals[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 21(3): 192~ 197 (in Chinese with English abstract).
- Marfunin A S. 1979. Physics of Minerals and Inorganic Materials[M]. Berlin: Springer\_Verlag Press.
- Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, *et al.* 1985. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 29: 211~ 214.
- 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<sub>2</sub>(110)[J]. *Surface Science*, 524: 49~ 62.
- Mills G, Li Z and Meisel D. 1988. Photochemistry and spectroscopy of colloidal As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 92, 822~ 828.
- Nozik A J. 1978. Photoelectrochemistry: Applications to solar energy conversion[J]. *Annual Review Physical Chemistry*, 100(31), 13 061~ 13 078.
- Oosawa Y, Takahashi R, Younemura M, *et al.* 1989. Photocatalytic hydrogen evolution and oxygen evolution over ternary titanate and relationship between physical properties and kinetic properties [J]. *New Journal of Chemistry*, 13, 435~ 440.
- Quarto F, Sunseri P S and Romano M. 1997. Semiempirical correlation between optical band gap values of oxides and the differences of electronegativity of the elements. Its importances for a quanti use of photocurrent spectroscopy in corrosion studies[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 101: 2 519~ 2 525.
- Rodriguez J A, Chaturvedi S, Kuhn M, *et al.* 1998. Reaction of H<sub>2</sub>S and S<sub>2</sub> with metal/ oxide surface: band\_gap size and chemical reactivity[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 102: 5 511~ 5 519.



- Sakkopoulos S, Vitoratos E and Argyreas T. 1984. Energy band diagram for pyrrhotite[J]. *Journal of Physical Chemistry of Solids*, 45, 923~ 928.
- Shao Wei, Chen Guangyuan and Sun Daisheng. 1990. Method of investigating thermoelectricity of pyrite and its application to pyrites from gold deposits in Jiaodong region[J]. *Geosciences*, 4(1): 46~ 57(in Chinese with English abstract).
- Schoonen M A A, Xu Y and Strongin D R. 1998. Introduction to geological catalysis[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 62(1~ 3).
- Sculfort J and Gautron J. 1984. The role of the anion electronegativity in semiconductor\_electrolyte and semiconductor\_metal junctions [ J ]. *Journal of Chemistry and Physics*, 80, 3 767~ 3 773.
- Shuey R T. 1975. *Semiconducting Ore Minerals*[M]. Elsevier, Amsterdam.
- Sugiura C, Gohshi Y and Suzuki I. 1974. Sulfur K $\beta$  x-ray emission spectra and electronic structures of some metal sulfides[J]. *Physical Review B*, 10, 338~ 343.
- Sun Xiaojun, Cai Weimin, Jing Liqiang, *et al.* 2001. Titanian dioxide photocatalytic technique at home and abroad[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 33(4): 534~ 541(in Chinese with English abstract).
- Temmerman W M, Durham P J and Vaughan D J. 1993. The electronic structures of the pyrite\_type disulphides (MS<sub>2</sub>, where M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) and the bulk properties of pyrite from local density approximation (LDA) band structure calculations[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20, 243~ 254.
- Vaughan D J and Patrick R A D. 1995. *Mineral Surface*[M]. UK: Chapman & Hall.
- Vogel R. 1994. Quantum sized PbS, CdS, Ag<sub>2</sub>S, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Particles as sensitizers for various nanoporous wide bandgaps semiconductors[J]. *J. Phys. Chem.*, (98): 3 183~ 3 191.
- Waite T D. 1990. Photo\_redox processes at the mineral\_water interface [A]. Hochella Jr, M F, White, A F. *Mineral- Water Interface Geochemistry, Review in Mineralogy*[C], Mineralogical Society of America, 559~ 597.
- Wang Pu, Pan Zhaolu and Weng Lingbao. 1982. *System of Mineralogy* [M]. Beijing: Geological Press (in Chinese).
- Wei D and Osseo-Asare K. 1997. Semiconductor electrochemistry of particulate pyrite[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 145, 544~ 563.
- 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 with English abstract).
- Xiang Gang, Wang Cong, Zheng Shukai, *et al.* 2002. Improve the photocatalytic activity of nanometer TiO<sub>2</sub> thin film by ions implantation [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 8(1): 23~ 26(in Chinese with English abstract).
- 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: 543~ 556.
- Yue Linhai, Shui Sen, Xu Zhude, *et al.* 2000. The A<sub>2</sub>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 Z and Satpathy S. 1991. Electron states, magnetism, and verwey transition in magnetite[J]. *Physics Review B*, 44, 13 319~ 13 331.
- Zhao Gaoling, Song Bin, Han Gaorong, *et al.* 2001. Graded bandgap semiconductor thin film photoelectrodes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 11.

## 附中文参考文献

- 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.
- 黄伯龄. 1987. *矿物差热分析鉴定手册*[M]. 北京: 科学出版社.
- 李 宁. 2003. 天然含钒金红石矿物学特征研究及其光催化活性初探[D]. 北京: 北京大学.
- 李荣生, 甄开吉, 王国甲. 1990. *催化作用基础(第二版)*[M]. 北京: 科学出版社.
- 李巧荣. 2003. 天然金红石降解染料与卤代烃有机污染物实验研究[D]. 北京: 中国地质大学.
- 林建华, 荆西平. 2003. *材料化学导论*[M]. 北京大学内部教材.
- 林 明, 范以宁, 刘 浏, 等. 2001. 高能机械球磨法制备 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 超细微粒催化剂[J]. *催化学报*, 22(6): 585~ 588.
- 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 1997. *半导体物理学*[M]. 西安交通大学出版社.
- 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.
- 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~ 187.
- 鲁安怀. 1999. 环境矿物材料在土壤-水体-大气污染治理中的利用[J]. *岩石矿物学杂志*, 18(4): 292~ 300.
- 鲁安怀. 2000. 矿物学研究从资源属性到环境属性的发展[J]. *高校地质学报*, 6(2): 245~ 251.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 371~ 381.
- 鲁安怀. 2002. 矿物环境属性与无机界天然自净化功能[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 21(3): 192~ 197.
- 邵 伟, 陈光远, 孙岱生. 1990. 黄铁矿热电性研究方法及其在胶东金矿的应用[J]. *现代地质*, 4(1): 46~ 57.
- 孙晓君, 蔡伟民, 井立强, 等. 2001. 二氧化钛半导体光催化技术研究进展[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 33(4): 534~ 541.
- 王 濮, 潘兆楹, 翁玲宝. 1982. *系统矿物学(上册)*[M]. 北京: 地质出版社.
- 吴其胜, 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.
- 向 钢, 王 聪, 郑树凯, 等. 2002. 离子注入改善纳米二氧化钛薄膜光催化性能[J]. *功能材料与器件学报*, 8(1): 23~ 26.
- 岳林海, 水 淼, 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.
- 赵高凌, 宋 斌, 韩高荣, 等. 2001. 禁带宽度梯度化的半导体薄膜光电极的研究[J]. *科学通报*, 46(1): 28~ 31.