

氩气热处理对天然金红石可见光响应的影响

罗泽敏, 鲁安怀, 庄伟, 秦善, 李艳, 王长秋

(北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 利用高温管式炉对天然含钒、铁金红石在氩气气氛下进行了 500~1 000℃ 的热处理改性。粉晶 X 射线衍射分析表明, 随着热处理温度的升高, 金红石晶胞发生不同程度的膨胀, 加热到 900℃ 以上时, 样品中出现钛铁矿相。通过测试热处理前后样品的紫外-可见漫反射吸收光谱发现, 氩气热处理能明显提升天然金红石在可见光区的吸收强度。和空气气氛加热相比, 氩气气氛热处理更有利于提高其可见光响应。

关键词: 天然金红石; 氩气热处理; 钛铁矿; 可见光响应

中图分类号: P578.4⁺7; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0637-06

The effects of argon heat treatment on the response of visible light to natural rutile

LUO Ze-min, LU An-huai, ZHUANG Wei, QIN Shan, LI Yan and WANG Chang-qiu

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

Abstract: In this study, the natural vanadiferous and ferruginous rutile was modified by heat treatment with the temperatures ranging from 500~1 000℃ under the condition of argon atmosphere. XRD patterns of treated samples have revealed that there exist different levels of cell expansion with the increasing temperature, and a new phase, ilmenite, is formed above 900℃. The UV-vis diffuse reflection spectra show that the visible absorption is distinctly improved after argon heat treatment. Compared with the previous modification under air atmosphere, the heat treatment under argon atmosphere proves to be more efficient in raising the visible light response.

Key words: natural rutile; argon heat treatment; ilmenite; visible light response

自 Fujishima 和 Honda(1972)报道 TiO₂ 能在可见光下催化分解水以来, TiO₂ 因其具合适的禁带宽度、良好的光催化活性、抗光腐蚀及无毒无害、稳定性好、可重复利用等优点,日益成为光催化半导体的热门研究材料。TiO₂ 常见的物相有 3 种: 金红石、锐钛矿和板钛矿,自然界中以金红石分布较广,锐钛矿和板钛矿较少见。

目前研究的光催化半导体材料大多数为合成锐钛矿型 TiO₂, 制备成本较高,对光的吸收主要在紫外区,为提高其可见光响应的改性工艺较繁琐,使光催化技术在实际大规模应用中受到一定的限制。Sopyan 等(1996)发现,使用合成金红石比目前光催化效果最佳的商用 Degussa P-25 活性好。合成金红石经掺杂(卢铁城等,2001;刘红艳等,2005;Mohamed and Mater,2006;陈琦丽等,2006;Bechstein *et al.*,2009)热

处理(Lu *et al.*,2002;陈顺利等,2004;陈启元等,2007)等改性手段能明显提高其光催化活性。2003 年以来,鲁安怀等在国内外率先报道并开展了天然半导体氧化物矿物金红石光催化性能的系列研究(鲁安怀,2003;李宁等,2003;李巧荣等,2003a;Lu *et al.*,2007;Chuan *et al.*,2008)其研究成果表明,天然金红石与合成金红石相比,具有很好的可见光响应,可被有效用于光催化氧化降解有机污染物。天然金红石经空气加热、淬火等处理后,晶胞膨胀,光催化活性明显提高(刘娟等,2003;李巧荣等,2003b;Lu *et al.*,2004;杨磊等,2005)。与空气加热相比,惰性气氛热处理更有利于天然金红石中过渡金属元素价态的转变及本征缺陷浓度的调整,从而改善天然金红石的可见光响应能力。本文以天然金红石为研究对象,开展了氩气热处理改性对其可见光响应的实验研究。

收稿日期: 2009-09-08; 修订日期: 2009-09-18

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2007CB815602)

作者简介: 罗泽敏(1985-),女,博士研究生,从事环境矿物学方向研究;通讯作者: 鲁安怀, E-mail: ahl@pku.edu.cn。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用样品来自山西某变质蚀变型金红石矿床,呈褐红色,半金属光泽。原样颗粒较粗大,粒度 0.1~1.0 mm,主

要矿石矿物为金红石,其次为角闪石、石英和滑石。采用重选、磁选选矿工艺获得精矿含 TiO_2 约 95% 以上。将粒状金红石用振动磨粉碎,呈浅黄色,过 200 目筛,粒径小于 $74 \mu\text{m}$ 。天然金红石样品的微区化学成分分析如表 1 所示,选取 10 个任意金红石颗粒晶体进行测试,通过计算得到其平均晶体化学式为 $(\text{Ti}_{0.987}\text{V}_{0.009}\text{Fe}_{0.004}\text{Si}_{0.001})_{1.001}\text{O}_2$ 。

表 1 天然金红石化学成分分析

$w_B/\%$

Table 1 Chemical analyses of natural rutile

样号	TiO_2	V_2O_5	FeO	Nb_2O_5	ZnO	CaO	SiO_2	MgO	NiO	As_2O_3	Al_2O_3	CuO	MnO	Total
No. 1	97.77	0.96	0.31	0.06	0.04	0.04	0.05	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.06	99.36
No. 2	98.67	1.16	0.39	0.04	0.00	0.04	0.03	0.00	0.01	0.03	0.15	0.00	0.00	100.51
No. 3	97.87	0.99	0.50	0.23	0.06	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	99.73
No. 4	99.92	0.05	0.33	0.07	0.12	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.55
No. 5	99.07	0.69	0.34	0.04	0.00	0.01	0.04	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.03	100.27
No. 6	99.17	0.60	0.30	0.00	0.00	0.08	0.01	0.00	0.06	0.01	0.03	0.00	0.03	100.29
No. 7	97.31	1.37	0.43	0.14	0.08	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	99.39
No. 8	99.17	0.60	0.26	0.06	0.00	0.03	0.01	0.00	0.05	0.01	0.03	0.08	0.00	100.31
No. 9	97.37	1.37	0.34	0.08	0.02	0.07	0.50	0.12	0.03	0.06	0.07	0.00	0.07	100.09
No. 10	98.72	1.00	0.53	0.07	0.11	0.03	0.03	0.04	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00	100.61

测试条件 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室 JXA-8100 型电子探针,加速电压为 15 kV,电流为 10 nA。

1.2 实验方法

差热分析采用北京大学化学与分子工程学院中级仪器实验室 Q600SDT TGA-DTA-DSC 同步测定仪,在 N_2 气氛中加热,温度范围 25~1200 $^\circ\text{C}$,升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

氩气气氛热处理实验采用 1700 $^\circ\text{C}$ 高温管式炉完成。将一定量的样品平铺于刚玉舟上,推入功率为 5 kW 的高温管式炉中,抽真空至 3 Pa 左右,通入纯 Ar (99.99%) 润洗 2~3 次。然后,通入氩气至管内气压达 1 atm,控制气体流量为 1 L/min,以 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至设定温度后,保温 3 h,随炉自然冷却后取出。

粉晶 X 射线衍射分析(XRD)在北大孵化器微构分析测试中心采用 D/max-rA 12 kW 的 X 射线衍射仪完成,Cu 靶, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$,工作电压和工作电流分别为:40 V 和 100 mA,角度收集范围为 26 $^\circ$ ~87 $^\circ$,步长为 0.01 $^\circ$,扫描速率为 0.5 $^\circ/\text{min}$ 。

紫外-可见漫反射吸收光谱在北京大学化学与分子工程学院 UV-3100 紫外可见近红外光度计上完成,采用积分球法,以高反射系数的 BaSO_4 白板作为参比,少量金红石粉末样品直接压在铺有 BaSO_4 的底板上。测定波长范围为 300~800 nm,狭缝宽度为 20.0 nm。扫描速度中等。

2 结果与讨论

2.1 天然金红石热稳定性特征

为研究天然金红石的热稳定性,测试了差热曲线

(DTA)结果如图 1 所示。实验样品与金红石的标准差热图谱(黄伯龄,1987)一致,为近直线型。200 $^\circ\text{C}$ 以下吸热谷是由吸附水引起的,在 950~1000 $^\circ\text{C}$ 之间 DTA 曲线开始出现吸热现象。作为简单的氧化物,天然金红石晶体结构中不含水,高温条件下吸热现象的出现可能与下文提到的钛铁矿出溶现象有密切关系。与李宁等(2003a)报道的天然含钒金红石差热图谱不同的是,本文样品没有在 784~1030 $^\circ\text{C}$ 温度区间出现小型的吸热谷,可能与样品本身的化学成分差异有关。

基于差热曲线结果,开展了天然金红石的热处理实验研究。热处理是材料改性的常用方法之一,前人报道(陈士夫

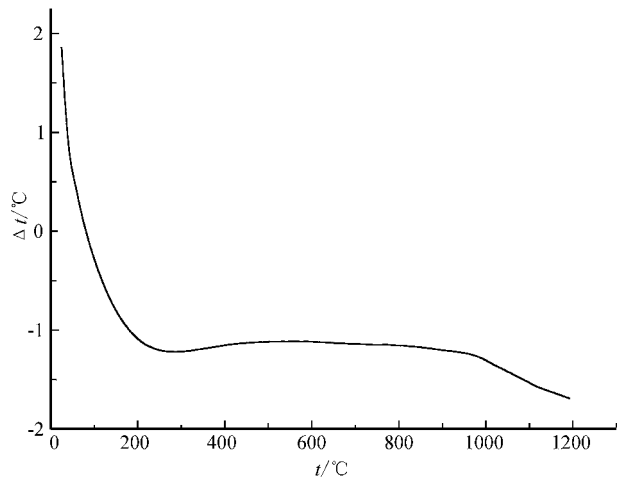


图 1 天然金红石差热曲线

Fig. 1 DTA curve of natural rutile

等,1998;陈中颖等,2001;Nosaka *et al.*, 2006;周武艺等,2008)不同温度、时间和氧化还原环境等热处理条件对 TiO₂ 的光催化活性会产生很大影响。本文选取加热温度区间 500~1100℃,利用紫外-可见漫反射吸收光谱,探讨了氩气热处理对天然金红石可见光响应的影响。因高温 1100℃ 热处理后样品严重烧结,所以下文只针对 1000℃ 以下热处理样品进行讨论。

2.2 热处理时间对紫外-可见吸收光谱的影响

为探讨加热时间对可见光响应的影响,以 500℃ 为例,对天然金红石在氩气气氛下进行不同时间的热处理,测试了改性前后样品的紫外-可见漫反射吸收光谱,如图 2 所示。加热时间分别为 0.5、1、2、3h,改性样品依次记为 TH-0.5h、TH-1h、TH-2h、TH-3h。可以看出,随着加热时间的延长,样品在可见光区(400~700 nm)的吸收不断增强。为保证样品受热的充分和均匀,后续实验热处理时间均选择 3 h。

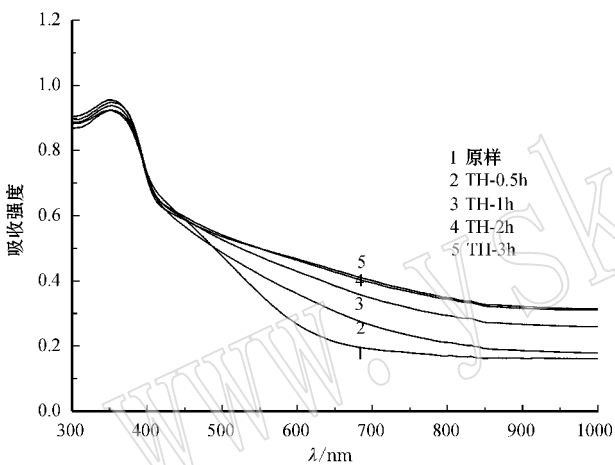


图 2 不同热处理时间样品的 UV-vis 图谱

Fig. 2 UV-vis pattern of samples heated at 500℃ for different spans of time

2.3 热处理温度对紫外可见吸收光谱的影响

为探讨加热温度对可见光响应的影响,对天然金红石在氩气气氛下进行不同温度的热处理,测试了改性前后样品的紫外-可见漫反射吸收光谱,如图 3 所示。加热温度分别为 500、700、900、1000℃,改性样品依次记为 TH-500、TH-700、TH-900、TH-1000。可以看出,随着加热温度的升高,金红石样品在可见光区的吸收强度逐渐增加,TH-900 和 TH-1000 相对原样提升幅度较大。以 550 nm 处吸收强度为例(虚线所示)热处理样品相对原样光吸收强度增大幅度依次为:32.37%、48.31%、72.46%和 82.37%。

2.4 不同气氛热处理结果比较

图 4 为空气加热样品(刘娟等,2003)的紫外-可见漫反射吸收光谱(JR 表示加热,后面数字对应加热温度)。与图 3 相似,改性样品的吸收主峰都相对原样发生红移,可见光区吸收强度随温度升高逐步增加。但氩气气氛热处理对天然金红石

的可见光响应影响比空气加热更为显著,以 550 nm 处吸光强度为例,比较 1000℃ 空气加热和氩气加热的结果发现,前者相对原样仅提高了 30.29%,而后者增加了 82.37%。表 2 详细比较了氩气气氛(刘娟等,2003)加热和空气气氛加热的改性结果。

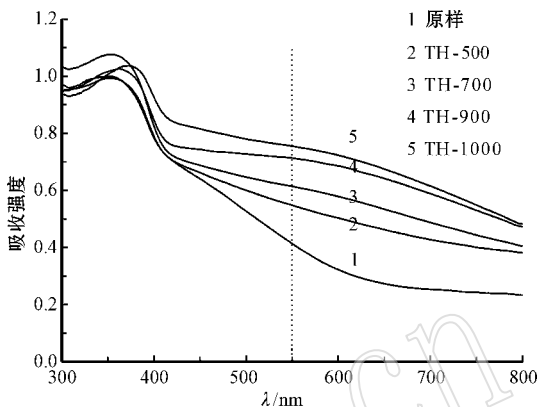


图 3 不同热处理温度样品的 UV-vis 图谱

Fig. 3 UV-vis pattern of samples heated at different temperatures

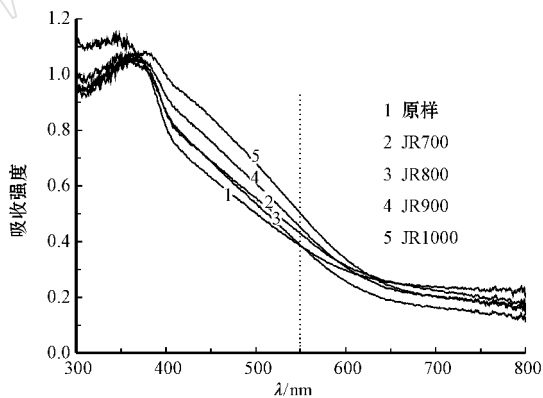


图 4 空气热处理样品的 UV-vis 图谱(刘娟等,2003)

Fig. 4 UV-vis pattern of samples subjected to air heat treatment(Liu Juan *et al.*, 2003)

(1) 晶胞参数

张惠芬等(1988b)利用高温衍射法考察了铁杂质对天然金红石晶胞参数的影响,发现随温度升高晶胞不断膨胀,本文天然金红石热处理结果与之一致。经氩气气氛改性后,金红石的晶胞参数(*a*、*c*、*V*)随温度升高逐渐增大,且 *a* 轴的热膨胀系数略小于 *c* 轴。900℃ 加热样品的晶胞参数随温度升高变化比较缓慢,可能是由于钛铁矿出溶导致金红石结构发生重整。在空气条件下加热样品(刘娟等,2003)晶胞呈现收缩趋势,仅 900℃ 加热样品相对原样出现膨胀现象。

(2) 物相

XRD 分析结果表明实验原样为单一金红石物相,氩气

表 2 空气和氩气气氛热处理效果比较
Table 2 The comparison of samples heated under air and argon

热处理方式 加热温度/℃	空气气氛热处理					氩气气氛热处理				
	25	700	800	900	1000	25	500	700	900	1000
晶胞										
$a_0/\text{Å}$	4.596 2	4.595 8	4.593 0	4.601 5	4.593 6	4.590 4	4.590 9	4.591 3	4.591 4	4.591 7
$c_0/\text{Å}$	2.960 4	2.959 6	2.958 0	2.962 1	2.958 3	2.956 2	2.956 8	2.957 0	2.957 2	2.957 5
$V_0/\text{Å}^3$	62.538	62.511	62.401	62.719	62.429	62.293	62.320	62.334	62.341	62.354
$\Delta V_0/\%$	0	-0.04	-0.22	0.29	-0.17	0	0.043	0.066	0.077	0.098
变化	呈收缩趋势					呈膨胀趋势				
差热曲线	在 784~1 030℃ 区间出现弱的吸热谷					950~1 000℃ 区间开始出现吸热现象				
物相	金红石					金红石				
颜色变化	浅黄色	→	黄色	→	褐红色	浅黄色	→	浅灰色	→	深灰色
紫外可见漫反射光谱										
吸收主峰										
/nm	362.0	365.5	368.0	373.5	383.5	354.0	353.5	353.0	361.0	372.0
550nm 吸收										
强度/Abs	0.383	0.428	0.385	0.448	0.499	0.414	0.548	0.614	0.714	0.755
$\Delta\text{Abs}/\%$	0	11.75	0.52	16.97	30.29	0	32.37	48.31	72.46	82.37

* 数据引自李宁等(2003b)、刘娟等(2003)。

氛加热到 900℃ 时出现钛铁矿物相。一方面,这与天然金红石的化学成分有密切关系,天然金红石中含 Ti 98.7%,含 Fe 0.4%。前人研究认为金红石中铁以 Fe^{3+} 形式替代 Ti^{4+} 占据晶格位置(张惠芬等,1988a;刘娟等,2003)。在钛铁矿(FeTiO_3)中,铁以 Fe^{2+} 存在。高温氩气加热使部分 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转变,随着少量 Ti 和 Fe 以钛铁矿形式出现,金红石热稳定性受到破坏,这与前述差热曲线中出现的吸热现象十分吻合。另一方面,结构的相似性也使钛铁矿的出溶成为可能,金红石和钛铁矿均是 MO_6 (M 代表金属离子)八面体通过共面或共棱的方式相连接。

根据相图(张惠芬等,1988a),钛铁矿和金红石在 1 130℃ 以下共存;在 585℃ 以下时,赤铁矿和金红石能平衡共生。Putnis(1978)报道,将含铁金红石($\text{Fe}>0.5\%$,质量分数)在 475~595℃ 长时间加热时,有赤铁矿出溶现象;张惠芬等(1988a)指出含铁赤铁矿是金红石中最常见和最为典型的一种出溶相。本文氩气热处理 500℃ 样品没有出现赤铁矿相,空气加热处理也没有发现除金红石外的其他物相(刘娟等,2003),这可能与金红石中 Ti 和 Fe 的含量(仅 0.4%)有关,也可能受热处理时间及 XRD 测试精度的限制。

(3) 颜色的变化

天然金红石粉末样品经空气加热后颜色逐渐变深,由浅黄色变为褐红色,而氩气热处理样品颜色由浅黄色逐步变为深灰色。颜色变化的明显差异,与热处理气氛有密切关系。空气条件下加热,氧化氛围有利于过渡金属离子呈高价形式参与金红石能带结构的形成;而高温氩气环境可能导致本征缺陷氧空位浓度的增加,过渡金属元素被还原。不同价态的过渡金属元素外层电子在光的激发下产生不同的跃迁模式,导致对可见光中不同波长的光的选择性吸收,这可能是金红

石及改性样品呈现明显颜色差异的主要原因。

(4) 可见光响应

天然金红石经氩气气氛热处理后,样品在可见光区域的吸收明显增强,其可见光响应程度受金红石本征缺陷和非本征缺陷的共同影响。从晶体化学式角度看,天然金红石阳离子总数大于 1,存在本征缺陷氧空位。氧空位是提高 TiO_2 可见光响应和光催化活性的重要因素(Lu *et al.*, 1994; Nakamura *et al.*, 2000; Schaub *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2005; 刘守新等, 2006; 陈启元等, 2007)。高温氩气热处理更加有利于阴离子从结构中逃离,增加氧空位浓度。另外,Fe、V 等过渡金属离子形成的非本征缺陷能在金红石能带结构中引入不连续的施主或受主能级,对可见光响应也有重要影响。氩气热处理形成的钛铁矿-金红石复合半导体,也有利于光生电子和空穴的分离,提高其可见光催化活性。

3 结论

(1) 天然金红石含有 V、Fe 等过渡金属元素,平均含量可达 0.9%、0.4%。过渡金属离子杂质的存在,有利于在金红石内部形成不连续的施主和受主能级,实现光生电子和空穴的有效分离,使其具有良好的可见光响应和光催化活性。

(2) 天然金红石样品经氩气气氛加热处理后,颜色由浅黄色变为灰色,晶胞参数 a_0 、 c_0 和 V_0 得到不同程度增加。900 和 1 000℃ 加热样品中形成的钛铁矿-金红石复合半导体,能有效促进光生电子和空穴的分离,提高可见光响应。

(3) 与空气加热相比,氩气热处理使天然金红石在可见光区的吸收明显增强。高温氩气加热有利于本征缺陷氧空位浓度的增加,有利于非本征缺陷 Fe 价态和浓度的变化。本征

缺陷和非本征缺陷协同作用,是天然金红石及其加热改性产物具有良好可见光响应的本质原因。

References

- Bechstein R, Kitta M, Schutte J, *et al.* 2009. The effects of antimony doping on the surface structure of rutile TiO_2 (110) [J]. *Nanotechnology*, 20(264003): 1~7.
- Chen Qili and Tang Chaqun. 2006. Ab initio band calculations of transition metals doped rutile TiO_2 [J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 24(4): 514~516 (in Chinese with English abstract).
- Chen Qiyan, Tong Haixia and Yin Zhoulun. 2007. Preparation, characterization and photo-catalytic behavior of TiO_2 catalysts with oxygen vacancies [J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 23(12): 1917~1921 (in Chinese with English abstract).
- Chen Shifu and Tao Yuewu. 1998. The effect of heat treatment on the photocatalytic activity of TiO_2 [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis*, 31(4): 79~82 (in Chinese with English abstract).
- Chen Shunli, Diao Xungang, Zhang Junying, *et al.* 2004. Influence of heat treatment on photocatalysis of rutile TiO_2 [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 10(2): 182~186 (in Chinese with English abstract).
- Chen Zhongying, Yu Gang and Jiang Zhanpeng. 2001. Effects of thermal treatment on structural properties and photocatalytic activity for TiO_2 [J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 20(3): 120~123 (in Chinese with English abstract).
- Chuan X Y, Lu A H, Chen J, *et al.* 2008. Microstructure and photocatalytic activity of natural rutile from China for oxidation of methylene blue in water [J]. *Mineral Petrol.*, 93: 143~152.
- Fujishima A and Honda K. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 238: 37~38.
- Huang Boling. 1987. *Differential Thermal Analysis and Identification Manual of Minerals* [M]. Beijing: Science Press, 127 (in Chinese).
- Li D, Haneda H, Labhsetwar N K, *et al.* 2005. Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO_2 powders by the creation of surface oxygen vacancies [J]. *Chemical Physics Letter*, 401: 579~584.
- Li Ning, Lu Anhuai, Qin Shan, *et al.* 2003a. 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.* 2003a. The photocatalysis oxidation of Safranin T by natural rutile [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 22(3): 215~218 (in Chinese).
- Li Qiaorong, Lu Anhuai, Li Ning, *et al.* 2003b. 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 Hongyan and Gao Lian. 2005. S-doped rutile TiO_2 vsible-light activated photocatalyst by in situ wet chemical synthesis method [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 20(2): 470~474 (in Chinese with English abstract).
- 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).
- Liu Shouxin and Liu Hong. 2006. *Basis and Application of Photocatalytic and Photoelectrocatalysis* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 69~74 (in Chinese).
- Lu Anhuai. 2003. Mineralogical photocatalysis in natural self-purification of inorganic mineral [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 323~326 (in Chinese with English abstract).
- Lu A H, Liu J, Zhao D G, *et al.* 2004. Photocatalysis of V-bearing rutile on degradation of halohydrocarbons [J]. *Catalysis Today*, 3362: 1~6.
- Lu A H, Li Y, Lü M, *et al.* 2007. Photocatalytic oxidation of methyl orange by nature V-bearing rutile under visible light [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91: 1849~1855.
- Lu G Q, Linsebigler A and Yates J T. 1994. Ti^{3+} defect sites on TiO_2 (110)-production and chemical-detection of active-sites [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 98: 11733~11738.
- 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).
- Mohamed M M and Mater M A E. 2006. Characterization, adsorption and photocatalytic activity of vanadium-doped TiO_2 and sulfated TiO_2 (rutile) catalysts: Degradation of methylene blue dye [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 255: 53~61.
- Nakamura I, Negishi N, Kutsuna S, *et al.* 2000. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO_2 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 161: 205~212.
- Nosaka A Y, Nishino J, Fujiwara T, *et al.* 2006. Effects of thermal treatments on the recovery of adsorbed water and photocatalytic activities of TiO_2 photocatalytic systems [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 110: 8380~8385.
- Putnis A. 1978. The mechanism of exsolution of hematite from iron-bearing rutile [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 3(2): 183~197.
- Schaub R, Thosttrup P, Lopez N, *et al.* 2001. Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO_2 (110) [J]. *Physical Review Letters*, 87(26): 266104-1~4.
- Sopyan I, Watanabe M, Murasawa S, *et al.* 1996. Efficient TiO_2 powder and film photocatalysts with rutile crystal structure [J]. *Chemistry Letters*, 1: 69~70.
- Yang Lei, Wang Changqiu, Lu Anhuai, *et al.* 2005. Photo-catalysis oxidation of methylene-blue by V-bearing rutile under visible light [J]. *Earth Science Frontiers*, 12(Supplement): 184~188 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Huifen and Cai Xiucheng. 1988a. A study of the existing forms of iron in rutile [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 8(4): 348~356 (in Chinese with English abstract).

- Zhang Hui fen, Li Wenying and Wu Qinxian. 1988b. The influence of impurity iron on the unit cell parameters of rutile[J]. Acta Mineralogica Sinica, 8(2):119~126 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Wuyi, Tang Shaoqiu, Wei Zebin, et al. 2008. Effects of heat treatment and atmosphere on the visible light photocatalytic activity of nano-TiO₂[J]. Journal of Inorganic Materials, 23(1):61~65 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈琦丽, 唐超群. 2006. 过渡金属掺杂金红石相 TiO₂ 能带结构的第一性原理计算[J]. 材料科学与工程学报, 24(4):514~516.
- 陈启元, 童海霞, 尹周澜. 2007. 氧缺位型 TiO₂ 的制备、表征及其光催化析氧活性[J]. 物理化学学报, 23(12):1917~1921.
- 陈士夫, 陶跃武. 1998. 热处理对 TiO₂ 光催化活性的影响[J]. 南开大学学报, 31:79~82.
- 陈顺利, 刁训刚, 张俊英. 2004. 热处理对金红石型 TiO₂ 光催化性能的影响[J]. 功能材料与器件学报, 10(2):182~186.
- 陈中颖, 余刚, 蒋展鹏. 2001. 热处理温度对 TiO₂ 结构性质及光催化活性的影响[J]. 上海环境科学, 20(3):120~123.
- 黄伯龄. 1987. 矿物差热分析鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社, 127.
- 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. 2003a. 天然金红石光催化降解藏红 T 实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 22(3):215~218.
- 李巧荣, 鲁安怀, 李 宁, 等. 2003b. 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.
- 刘红艳, 高 濂. 2005. 湿化学法原位合成硫掺杂的纳米金红石 TiO₂ 可见光催化剂[J]. 无机材料学报, 20(2):470~474.
- 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.
- 刘守新, 刘 鸿. 2006. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 69~74.
- 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):323~321.
- 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.
- 杨 磊, 王长秋, 鲁安怀, 等. 2005. 含钒金红石可见光下催化降解亚甲基蓝实验研究[J]. 地学前缘, 12(增刊):184~188.
- 张惠芬, 蔡秀成. 1988a. 金红石中铁的存在形式的研究[J]. 矿物学报, 8(4):348~356.
- 张惠芬, 李文瑛, 伍勤完. 1988b. 铁杂质对金红石晶胞参数的影响[J]. 矿物学报, 8(2):119~126.
- 周武艺, 唐绍裘, 卫泽斌, 等. 2008. 热处理及气氛对纳米二氧化钛可见光催化活性影响研究[J]. 无机材料学报, 23(1):61~65.