

上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 的制备及可见光降解乙基紫的研究

王君¹, 温福宇¹, 张朝红², 张向东¹, 潘志军¹, 张冠¹, 赵刚¹, 康平利³, 张鹏³

(1. 辽宁大学化学系, 沈阳 110036; 2. 辽宁大学环境系, 沈阳 110036; 3. 辽宁大学分析测试中心, 沈阳 110036)

摘要:合成了一种新型含有稀土金属 Er 的上转换发光剂 $40\text{CdF}_2 \cdot 60\text{BaF}_2 \cdot 1.6\text{Er}_2\text{O}_3$, 此上转换发光剂在 488 nm 可见光的激发下, 产生了 5 个波长均小于 387 nm 的上转换紫外光发射峰. 采用超声波分散的方法制备出了上转换发光剂掺杂的纳米 TiO_2 可见光光催化剂. 利用 X-射线衍射(XRD)及透射电镜(TEM)对催化剂进行了表征. 以乙基紫染料为研究对象, 研究了在(三基色灯下发出的)可见光的照射下该可见光光催化剂的催化降解性能, 并与未掺杂的纳米 TiO_2 粉末的催化性能进行了对比. 结果表明, 作为掺杂成分的上转换发光剂可有效地将可见光转化为紫外光并被纳米 TiO_2 粉末吸收利用, 在可见光照射 12.0 h 后乙基紫降解率达到了 99.68%, 大大高于未掺杂纳米 TiO_2 时的降解率.

关键词: 上转换发光剂; 掺杂纳米 TiO_2 ; 光降解; 可见光; 乙基紫

中图分类号: X703.1; O484.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1133-07

Preparation of Nanometer TiO_2 Doped with Upconversion Luminescence Agent and Investigation on Degradation of Ethyl Violet Using Visible Light

WANG Jun¹, WEN Fuyun¹, ZHANG Zhao-hong², ZHANG Xiang-dong¹, PAN Zhijun¹, ZHANG Guan¹, ZHAO Gang¹, KANG Ping-li³, ZHANG Peng³

(1. Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China; 2. Department of Environment, Liaoning University, Shenyang 110036, China; 3. Center of Analysis and Test, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: A novel upconversion luminescence agent $40\text{CdF}_2 \cdot 60\text{BaF}_2 \cdot 1.6\text{Er}_2\text{O}_3$ was synthesized and the fluorescent spectrum was determined. This upconversion luminescence agent can emit five upconversion fluorescent peaks whose wavelengths are all below 387nm under the excitation of 488 nm visible light. This upconversion luminescence agent was mixed into nanometer TiO_2 powder by ultrasonic dispersion and the doped nanometer TiO_2 photocatalyst utilizing visible light was prepared. The doped TiO_2 powder was characterized by XRD and TEM and its photocatalytic activity was checked through the photocatalytic degradation of ethyl violet dye as a model compound under the visible light irradiation emitted by three basic color lamp. Otherwise, in order to compare the photocatalytic activities the same experiment was carried out for undoped photocatalytic TiO_2 powder. The degradation ratio of ethyl violet dye in the presence of doped nanometer TiO_2 powder reached 99.68% under visible light irradiation at 12.0 h which was obviously higher than the corresponding degradation ratio in the presence of undoped nanometer TiO_2 powder, which indicate that the upconversion luminescence agent prepared as dopant can effectively turn visible lights to ultraviolet lights which are absorbed by nanometer TiO_2 particles and produce the electron cavity pairs.

Key words: upconversion luminescence agent; doped nanometer TiO_2 ; photocatalytic degradation; visible light; ethyl violet

印染工业废水中的染料化合物大多含有苯环, 目前所使用的化学和生物等方法进行处理效果均不佳, 而利用半导体多相光催化反应处理的方法则愈来愈受到人们的青睐^[1~4]. TiO_2 作为光催化剂具有化学性质稳定, 价廉易得, 无毒, 催化效率高等优点, 因而被广泛地用来处理各种废水^[5,6]. 但是, 由于 TiO_2 的带隙较宽 (E_g 为 3.2~4.5 eV), 可利用的激发光源仅限于紫外光 ($\lambda < 387 \text{ nm}$), 而太阳光中仅含 3%~4% 左右的紫外光, 远远达不到利用 TiO_2 处理各种废水的要求. 使用紫外光激发 TiO_2 降解各种废水则需耗费大量能源, 而且还需要价格昂贵的设备. 这对很多国家是难以承受的, 特别是对发展中

国家, 因而影响和限制了 TiO_2 催化紫外光降解这一方法的普遍应用.

为了在降解过程中利用太阳能, 人们对改善催化剂进行了大量的研究工作, 如采用金属离子掺杂^[7,8]、窄带隙半导体复合^[9,10]和贵金属沉积^[11,12]等一些修饰改性技术及其它一些特殊处理方法(如紫外光光照, 超声波分散和过氧化氢浸泡等)^[13~16], 以提高 TiO_2 利用可见光的能力. 这样做

收稿日期: 2005-07-26; 修订日期: 2005-09-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(20371023)

作者简介: 王君(1960~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为超声在环境污染治理中应用, E-mail: wangjun890@sina.com

虽然可以拓展 TiO_2 对光的吸收范围,但其催化降解能力不会有显著的提高.不同波长的光激发 TiO_2 所产生的空穴是不一样的,也就是说这种方式产生的空穴的氧化电位是不一样的.片面提高 TiO_2 对可见光的吸收,也只能得到一些氧化能力较低的空穴,而这样的空穴不但本身难以降解稳定的有机污染物,如苯环和脂肪链等,而且也不能有效地氧化水分子产生氧化能力极强的氢氧自由基($\cdot\text{OH}$).因此能否考虑在 TiO_2 中掺入一种物质使可见光转化为紫外光后被 TiO_2 吸收利用,以此来达到利用可见光降解有机污染物的目的是人们所希望的.紫外-可见上转换发光剂就是这类所要选用的物质,它可以在可见光激发下发射出紫外光.本文选择含有稀土 Er 的上转换发光剂掺杂到锐钛型纳米 TiO_2 粉末中,在可见光照射下降解乙基紫溶液,取得了相当好的效果.结果表明含稀土 Er 的上转换发光剂掺杂锐钛型纳米 TiO_2 催化剂在可见光照射下具有较高的催化降解活性.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

三基色灯 (FL40T8EXD/36 型, Toshiba 公司, 日本); 紫外-可见光谱仪 (Lambda 17 型, Perkin Elmer 公司, 美国); 荧光光谱仪 (F-4500 型, Hitachi 公司, 日本); 磁共振仪 ($^1\text{H-NMR}$) (VX-300 型, Varian MERCURY 公司, 美国). 乙基紫 (分析纯, 北京化学试剂厂); 纳米 TiO_2 (锐钛型, 哈尔滨化学试剂公司); 氧化铪 (Er_2O_3) (99.999 %, Aldrich, 美国); 氟化镉 (CdF_2) (分析纯, 哈尔滨化学试剂公司); 氟化钡 (BaF_2) (分析纯, 哈尔滨化学试剂公司).

1.2 上转换发光剂的制备

CdF_2 , BaF_2 和 Er_2O_3 按摩尔比 40: 60: 1.6 用精度为 10^{-4} g 的天平称量总重为 5.0 g, 放入研钵中研磨 1.0 h 后, 将充分混匀的混合物粉末倒入刚玉坩埚中, 放入自制的烧结炉中加热至 1 000 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 10.0 min 后, 自然冷却至 800 $^{\circ}\text{C}$, 快速倒回刚玉坩埚中急冷, 得到具有一定透明性的非晶样品. 粉碎后 200 目过筛后待用. 合成物的组成应为 $40\text{CdF}_2 \cdot 60\text{BaF}_2 \cdot 1.6\text{Er}_2\text{O}_3$. 采用荧光光谱仪测定合成物的发射光谱, 激发光源为 150 W 氙灯, 激发波长 488 nm.

1.3 上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 的制备

称取 7.84 g 锐钛型纳米 TiO_2 和 0.16 g 的 $40\text{CdF}_2 \cdot 60\text{BaF}_2 \cdot 1.6\text{Er}_2\text{O}_3$ 上转换发光剂放入 100

mL 的烧杯中, 加入 30 mL 去离子水, 超声分散 15 min 后, 加热至沸腾恒温 30 min, 过滤洗净, 放入坩埚在马弗炉中以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度缓慢升温, 加热到 500 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 3.0 h, 可制得活化的上转换发光剂掺杂锐钛型纳米 TiO_2 催化剂. 进一步粉碎, 200 目过筛后待用. 为了对照, 原锐钛型纳米 TiO_2 同样处理.

1.4 分析方法

降解前和降解后乙基紫的分析采用紫外-可见分光光度法. 首先进行紫外-可见光谱全程扫描, 确定最大吸收峰的波长, 通过吸光度与浓度的标准工作曲线确定乙基紫的残余浓度, 并根据浓度变化计算乙基紫的降解率.

1.5 上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 催化性能的测定

取浓度为 10 mg/L 的乙基紫溶液 50 mL 于 100 mL 锥型瓶中, 后加入 50 mg 上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 粉末, 避光搅拌 30 min, 使解吸和吸附达到平衡. 在锥型瓶周围用 6 盏三基色灯照射乙基紫溶液, 控制温度 $25.0^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$, 进行可见光降解反应. 每隔 2.0 h 取样, 离心取上清液测其紫外-可见吸收光谱, 以此确定上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 催化剂的催化性能. 为了对照, 未掺杂纳米 TiO_2 催化性能采取同样方法测定. 为了研究乙基紫的降解机理, 以 D_2O 作溶剂, 测定了上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 催化剂存在时乙基紫降解过程的 $^1\text{H-NMR}$, 间隔时间 3.0 h 取样.

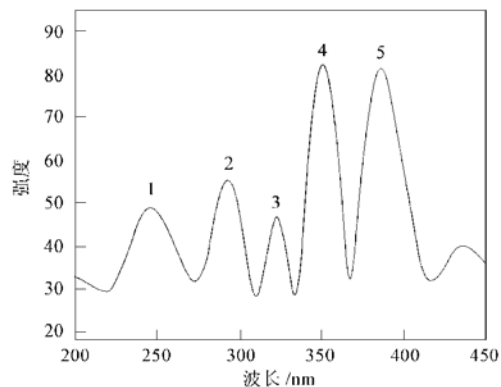
2 结果与讨论

2.1 上转换发光剂的荧光光谱

图 1 的荧光光谱显示, 当合成的上转换发光剂样品被 488 nm 可见光激发时, 在 200~ 450 nm 范围内主要出现了 5 个上转换光发射峰, 它们分别在 243 nm, 291 nm, 324 nm, 351 nm, 365 nm 和 378 nm 处. 所有发射峰的发光强度-激发功率曲线的斜率均为 2, 结合 Er 的能级图可知上转换发光的全部过程应为二光子吸收过程. 具体的跃迁能级分别为: $^2\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (243 nm, 1), $^2\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (291 nm, 2), $^2\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (324 nm, 3), $^2\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (351 nm, 4) 和 $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (378 nm, 5)^[17]. 这 5 个发射峰的波长均低于半导体 TiO_2 激发的波长 387 nm (带隙宽度为 3.2~ 4.5 eV). 这为上转换发光剂掺杂吸收可见光, 把可见光转变成紫外光提供给 TiO_2 奠定了基础.

2.2 上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 的 XRD 和 TEM

处理后的上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 和未掺杂纳米 TiO_2 的 XRD 和 TEM 分别如图 2 和图 3 所示。由图 2b 可知, 上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 粉末



1. $^2I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (243nm); 2. $^2I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (291nm);
3. $^2I_{11/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (324nm); 4. $^2I_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (351nm);
5. $^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (378nm)

图 1 上转换发光剂 $40\text{CdF}_2 \cdot 60\text{BaF}_2 \cdot 1.6\text{Er}_2\text{O}_3$ 的发射光谱

Fig. 1 Emission spectra of upconversion luminescence agent $40\text{CdF}_2 \cdot 60\text{BaF}_2 \cdot 1.6\text{Er}_2\text{O}_3$

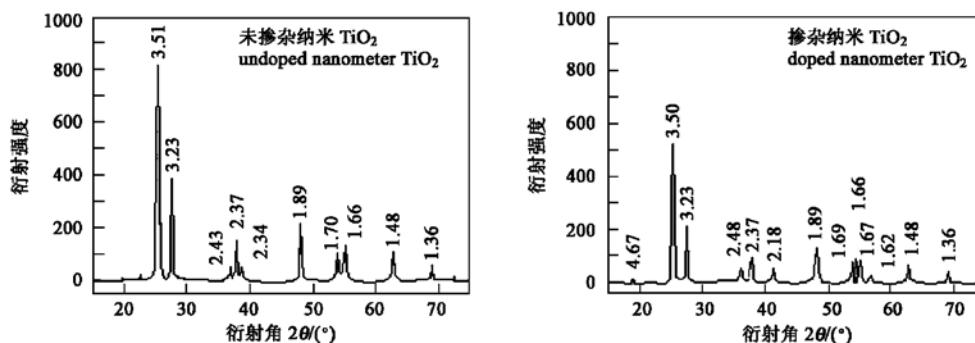


图 2 纳米 TiO_2 粉末的 XRD

Fig. 2 XRD of nanometer TiO_2 powders

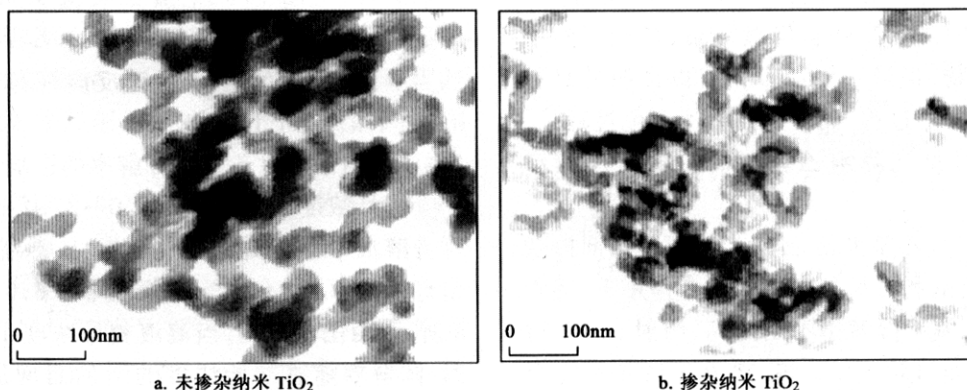


图 3 纳米 TiO_2 粉末的 TEM

Fig. 3 TEM of nanometer TiO_2 powders

基本保持了掺杂前的原貌, 大部分仍为锐钛矿相, 但也有金红石相特征衍射峰出现, 说明上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 在热处理活化中发生了转晶, 其中锐钛矿相所占质量百分比可由公式^[18] $C_a = (1 + 1.26I_R/I_A)^{-1}$ 得到, 式中: C_a 为相变过程中锐钛矿相的质量百分比, I_R 和 I_A 分别为 X-射线衍射曲线 2b 中金红石相 ($d = 3.23 \text{ \AA}$) 和锐钛矿相 ($d = 3.50 \text{ \AA}$) 最强峰的强度, 计算结果为锐钛相占 64.63%。另外值得注意的是衍射峰略微有所变宽, 说明上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 粉末在经过超声波分散和加热煮沸后粒径有了进一步缩小。上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 粉末的 XRD 谱图中没有发现其它如 Er 等化合物的特征衍射峰, 一种可能是因为 Er 等化合物的含量比较低, 另一种可能是因为 Er 等化合物均匀地分散在 TiO_2 骨架中。图 3 证明了上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 粉末细化的这一特性, 表明上转换发光剂掺杂 TiO_2 粉末仍为纳米级, 粒径基本在 20~30 nm 之间, 比原纳米锐钛型 TiO_2 的粒径 (50~70 nm) 稍小。

2.3 乙基紫溶液的紫外-可见吸收光谱和磁共振谱

由图4中曲线5可以看出,在上转换发光剂掺杂纳米TiO₂催化剂和可见光照射的联合作用下,与乙基紫原溶液的曲线1相比,经过12.0 h的照射后593 nm处的吸收峰明显下降,这说明乙基紫中的发色基团遭到破坏,253 nm,304 nm处的吸收峰也明显下降,但规律性不明显.这是因为在乙基紫降解过程中,有各种各样具有不同吸光度的中间产物生成,但总趋势是下降的,说明苯环部分也被破坏.而由图4中曲线2可知,在避光搅拌12.0 h后乙基紫溶液的吸收峰只是稍微有所下降,解吸和吸附达到平衡,说明上转换发光剂掺杂纳米TiO₂催化剂对乙基紫有极少量的吸附.因此可以认为乙基紫的减少完全是由上转换发光剂掺杂纳米TiO₂催化剂和可见光照射联合作用的结果,而与吸附无关.

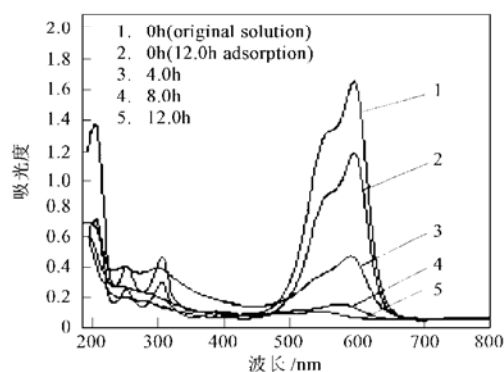


图4 原液和不同照射时间乙基紫溶液的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of original and irradiated ethyl violet solution

与紫外-可见光谱类似,乙基紫的磁共振特征峰随着可见光辐照时间的延长而逐渐降低,表明乙基紫在可见光照射下不断降解.但在图5的¹H-NMR谱中没有发现新峰,原因可能是中间产物的量很少,或是生成的中间产物很快被继续降解,检测不到很少量的中间产物.但通过¹H-NMR可以证明的是有机染料的完全降解过程,而不是简单的脱色过程.

2.4 时间对可见光降解乙基紫的影响及反应动力学

由图6可知,乙基紫溶液在上转换发光剂掺杂纳米TiO₂催化剂和可见光照射的联合作用下,随着时间的推移,乙基紫降解率不断提高,照射6.0 h时乙基紫降解率即可达87.28%,12.0 h后几乎完全被降解,降解率达99.68%.相同条件下,乙基紫溶液在未掺杂纳米TiO₂和可见光照射的联合作用下,其降解率却很低,6.0 h时乙基紫降解率只有

62.31%,远远低于采用上转换发光剂掺杂的纳米TiO₂催化降解时的降解率.由此可知上转换发光剂掺杂纳米TiO₂的催化效果明显优于未掺杂纳米TiO₂,可以认为上转换发光剂的掺入起到了决定性作用.

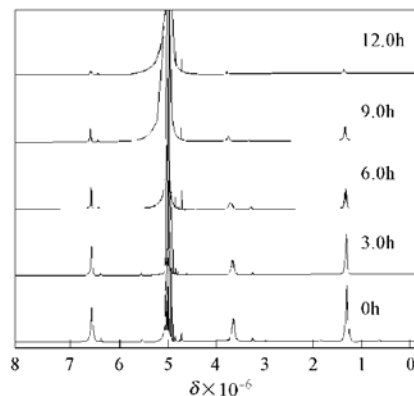


图5 不同照射时间乙基紫溶液的¹H核磁共振谱

Fig. 5 ¹H-spectra of ethyl violet solution at different irradiation time

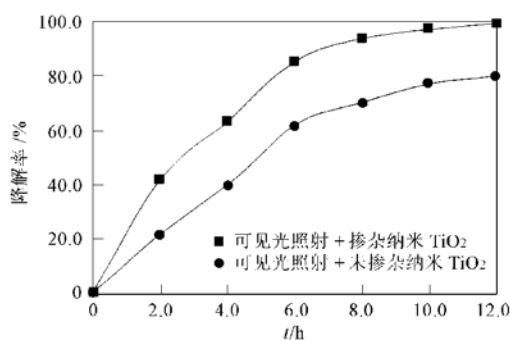


图6 照射时间对乙基紫降解率的影响

Fig. 6 Influence of irradiation time on degradation ratio of ethyl violet

另外,由图7可知,在上转换发光剂掺杂纳米TiO₂及未掺杂纳米TiO₂存在下,乙基紫降解反应均为一级动力学反应,一级反应速率常数分别为0.3911 h⁻¹和0.1402 h⁻¹.

2.5 初始浓度对乙基紫降解率的影响

选择浓度变化范围为5.0~25.0 mg/L,其它条件为溶液pH=5.49,催化剂加入量为1.0 g/L,照射灯的功率为144 W,照射时间为6.0 h,结果如图8所示.由图8可知,当溶液初始浓度小于10 mg/L时,降解率随着初始浓度的增加而增加,但当大于10 mg/L后则开始降低,这符合一般光降解的规律.溶液初始浓度的增加必然导致溶液色度的增加,由此必将导致光在溶液中穿透能力的减弱,因此能够

到达光催化剂表面的光的强度必然减少. 在这种情况下, 上转换发光剂掺杂 TiO_2 并不能完全发挥它的催化性能, 因此随着初始浓度的增加, 降解率反而下降.

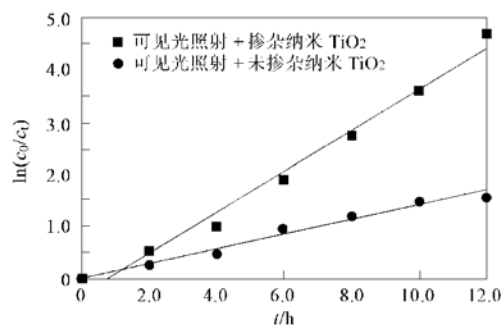


图 7 乙基紫溶液降解反应动力学

Fig. 7 Reaction kinetics on photocatalytic degradation of ethyl violet

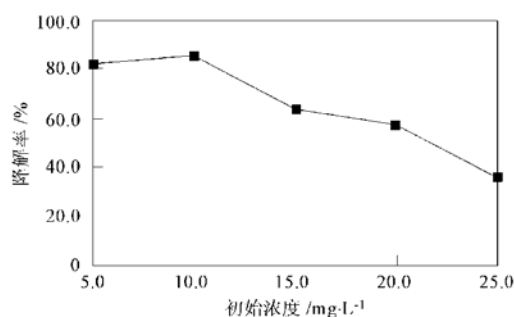


图 8 乙基紫初始浓度对降解率的影响

Fig. 8 Influence of initial concentration on degradation ratio of ethyl violet

2.6 催化剂加入量对乙基紫降解率的影响

不同催化剂加入量对乙基紫降解率会产生一定的影响. 其它条件相同, 改变催化剂的加入量, 变化范围为 0.5~2.5 g/L, 结果如图 9 所示. 开始时降解率基本上是随加入量的增加而增加, 但当超过 2.0 g/L 后降解率会缓慢下降. 这可能是由于当催化剂大于某一特定值时, 多余的催化剂由于相互屏蔽并不能完全发挥其催化活性, 导致乙基紫降解率下降.

2.7 照射灯的功率对乙基紫降解率的影响

其它条件同上, 通过改变三基色灯的盏数来改变照射功率. 分别用 1 盏 (36 W)、2 盏 (72 W)、4 盏 (144 W) 和 6 盏灯 (216 W) 照射反应液, 4.0 h 后测其降解率, 结果如图 10 所示. 由图 10 可以看出, 随着灯的功率的增加, 降解率明显提高, 说明灯的功率越大, 上转换发光剂获得的能量越高, 其转化的紫外光强度也就越大, 因此降解率也就越高.

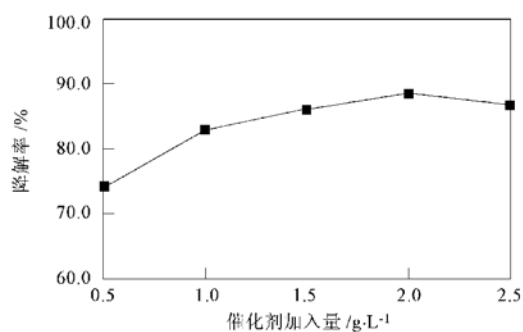


图 9 催化剂加入量对乙基紫溶液降解率的影响

Fig. 9 Influence of photocatalyst addition amount on degradation ratio of ethyl violet

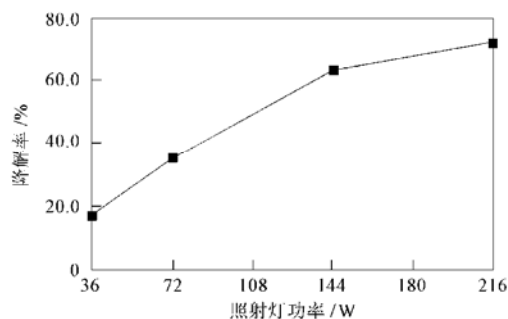


图 10 照射功率对乙基紫溶液降解率的影响

Fig. 10 Influence of irradiation power on degradation ratio of ethyl violet

2.8 溶液初始 pH 对乙基紫降解率的影响

调节溶液 pH 从 5.00 到 11.00, 其它条件同上, 照射 4.0 h 后, 降解率如图 11 所示. 由图 11 可知, 随着溶液初始 pH 的升高, 乙基紫降解率明显升高, 说明上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 在碱性条件下更能发挥其催化活性, 而在酸性条件下则较低. 这可能是因为上转换发光剂组成中的 CdF_2 和 BaF_2 在酸性较强的溶液中会发生分解, 从而使上转换发光剂的结构破坏, 大大减少了可被 TiO_2 吸收利用的紫外光的强度, 因此在酸性条件下降解率很低. 另一方面, 光催化降解能力一般随 pH 值的升高而增强, 这是因为碱性溶液中, 过剩的 OH^- 可俘获 TiO_2 中的空穴, 直接变成 $\cdot\text{OH}$ 自由基破坏有机分子使降解率提高.

2.9 H_2O_2 加入量对乙基紫降解率的影响

其它条件同上, 图 12 显示的是分别在掺杂及未掺杂 TiO_2 催化剂存在下, 加入不同体积含 7.5% 的 H_2O_2 水溶液对乙基紫降解率的影响. 如图 12 所示, 在加入 H_2O_2 水溶液照射 2.0 h 后, 无论掺杂与未掺杂催化剂, 乙基紫溶液降解率照比未加 H_2O_2 时都

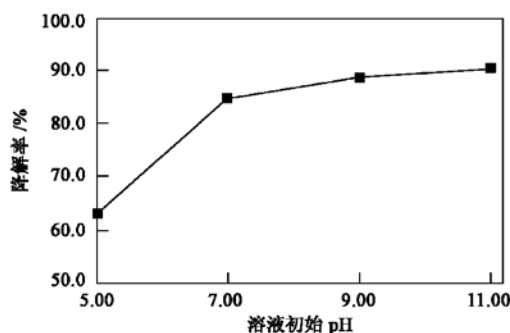


图 11 初始 pH 值对乙基紫溶液降解率的影响

Fig. 11 Influence of initial pH value on degradation ratio of ethyl violet

有显著提高,并且都是随着 H_2O_2 加入量的增加而增加,说明 H_2O_2 的加入可显著提高乙基紫的降解率,但前者的增加幅度要远远大于后者.这也是紫外光能显著提高 $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 氧化降解能力的原因^[19].溶液中的 H_2O_2 接触到 TiO_2 ,在光的照射下分解产生大量的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,可以显著提高乙基紫的降解率.上转换发光剂可以把可见光转变成高能量的紫外光,使纳米 TiO_2 具有更好的催化能力.加入 H_2O_2 可以提高催化效果,但一定程度上提高了成本,而且还会带来二次污染,如果非特殊情况,在实际应用中采取高效率的上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 利用可见光降解有机污染物还是明智的.

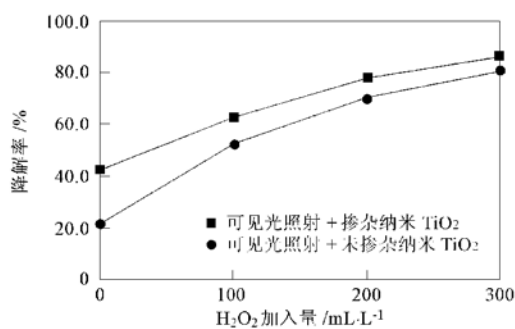
图 12 H_2O_2 加入量对乙基紫溶液降解率的影响

Fig. 12 Influence of addition volume of H_2O_2 on degradation ratio of ethyl violet

2.10 可见光激发上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 催化剂的原理

一般情况下,纳米 TiO_2 催化剂只有在吸收了波长小于 387 nm 的紫外光时,才能有效地生成带负电的自由电子和带正电的空穴.很多人热衷于拓展纳米 TiO_2 对光吸收范围的研究,以期更好地利用可见光.实验表明这是不妥的.不同波长的光照射纳米

TiO_2 时,所激发出的自由电子是一样的,但所留下的空穴在能量上或是在氧化能力上应当是不一样的.由此可知,长波长的可见光照射纳米 TiO_2 即使产生电子-空穴对,一方面容易复合,另一方面这样的空穴也不会有太强的氧化能力.按照本研究设计,如图 13 所示,可见光首先经过上转换发光剂转换成紫外光,纳米 TiO_2 吸收这部分紫外光产生电子-空穴对,这种实际上产生于紫外光照射的空穴本身才具有极强的氧化能力,可以直接破坏周围的有机污染物.同时电子和空穴与溶液中的水分子经过一系列反应都可以生成氧化能力极强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,继续破坏溶液中的有机污染物.

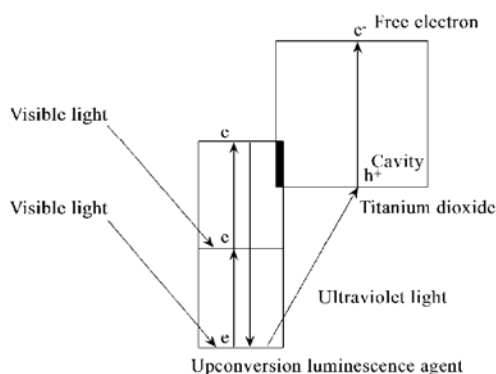
图 13 可见光激发上转换发光剂掺杂纳米 TiO_2 催化剂的原理

Fig. 13 Principle on excitation of nanometer TiO_2 doped upconversion luminescence agent by visible light

3 结论

合成了一种新型含有稀土金属 Er 的上转换发光剂.此上转换发光剂在受到 488 nm 可见光激发时,在 200~450 nm 波长范围内出现了 5 个上转换发射峰.采用超声波分散的方法将此上转换发光剂掺杂到纳米 TiO_2 粉末中得到了具有可见光光催化活性的催化剂,在(发出可见光的)三基色灯照射下,上转换发光剂掺杂的纳米 TiO_2 催化剂对乙基紫溶液有明显的降解效果,12.0 h 后几乎完全被降解,降解率达 99.68%.而未掺杂纳米 TiO_2 粉末同样在三基色灯照射时乙基紫降解率远远低于采用上转换发光剂掺杂的纳米 TiO_2 催化降解时的降解率.

参考文献:

- [1] 王连生. 有机污染化学[M]. 北京: 科学出版社, 1991. 70 ~ 76.
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem. Rev., 1995, 95(1): 69~ 96.

- [3] 韩兆慧, 赵化侨. 半导体多相光催化应用研究进展[J]. 化学进展, 1999, **11**(1): 1~ 10.
- [4] 王红娟, 李 忠. 半导体多相光催化氧化技术[J]. 现代化工, 2002, **22**(2): 56~ 60.
- [5] Heller A. Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films[J]. Acc. Chem. Res., 1995, **28**(12): 503~ 508.
- [6] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T Jr. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. Chem. Rev., 1995, **95**(3): 735~ 758.
- [7] 卢萍, 姚明明, 张颖, 等. 过渡离子的掺杂对 TiO₂ 光催化活性的影响[J]. 感光科学与光化学, 2002, **20**(3): 185~ 190.
- [8] Diebold U. The surface science of titanium dioxide[J]. Surf. Sci. Rep., 2003, **48**(5-8): 53~ 229.
- [9] 张素香, 屈撑国, 王新强. 光催化剂改性及固定化技术的研究进展[J]. 工业水处理, 2002, **22**(7): 12~ 14.
- [10] 李芳柏, 古国榜, 黎永津. WO₃/TiO₂ 复合半导体的光催化性能研究[J]. 环境科学, 1999, **20**(4): 75~ 78.
- [11] 蒋伟川, 谭湘潭. 载银 TiO₂ 半导体催化剂降解染料水溶液的研究[J]. 环境科学, 1995, **16**(2): 15~ 78.
- [12] Ohtani B, Iwai K, Nishimoto S, *et al.* 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, 1997, **101**(17): 3349 ~ 3359.
- [13] D' Amore M B, Schwarz S. Trimethylsilylation of ordered and disordered titanosilicates: improvements in epoxidation with aqueous H₂O₂ from micro to mesopores and beyond[J]. Chem. Commun., 1999, **999**(2): 121~ 122.
- [14] Ooka C, Yoshida H, Takeuchi S, *et al.* Hydrogen peroxid improving crystallinity of TiO₂ nanoparticle in layer compound[J]. Catal. Commun., 2004, **5**(1): 49~ 54.
- [15] Tokudome H, Miyauchi M. N-doped TiO₂ Nanotube with visible light activity[J]. Chem. Lett., 2004, **33**(9): 1108~ 1109.
- [16] Yu J C, Yu J G, Ho W, *et al.* Preparation of highly photocatalytic active nanosized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation[J]. Chem. Commun., 2001, **1**(19): 1994~ 1995.
- [17] Xu H, Dai Z, Jiang Z. Luminescence characteristics of ultraviolet upconversion from Er³⁺: YAG crystal by Ar⁺ laser (488 nm) excitation[J]. Eur. Phys. J. D., 2001, **17**: 79~ 83.
- [18] 尹荔松, 周岐发, 唐新桂, 等. 纳米 TiO₂ 粉晶的晶粒长大动力学及相转位动力学[J]. 功能材料, 2000, **31**(2): 186~ 193.
- [19] 张冬梅. UV/TiO₂/H₂O₂ 法对高浓度有机废水降解的应用研究[J]. 环境工程, 2003, **21**(4): 23~ 24.