

# 煅烧结合光辐照提高纳米 $\text{AgI/TiO}_2$ 的可见光响应

梁祝, 倪晋仁

(北京大学环境工程系, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871)

**摘要:** 为提高  $\text{AgI/TiO}_2$  的可见光响应能力, 采用煅烧结合光辐照的工艺对其进行改性. 紫外-可见光吸收分析表明, 改性  $\text{AgI/TiO}_2$  的敏感光谱范围覆盖了整个可见区, 吸收边带从 465 nm 红移至 800 nm, 在 500 nm 处的吸光度提高了近 3 倍. X-射线衍射分析结果指出, 煅烧提高了金红石型  $\text{TiO}_2$  的相对含量, 导致禁带宽度从 2.89 eV 降到 2.81 eV, 氙灯辐照进一步增加了锐钛型  $\text{TiO}_2$ 、金红石型  $\text{TiO}_2$  和  $\text{AgI}$  的相对含量, 并生成了新的晶体  $\text{AgCl}$ , 使其禁带宽度又降至 1.55 eV 左右.  $\text{AgCl}$  的产生、 $\text{AgI}$  和金红石型  $\text{TiO}_2$  相对含量的增加是降低改性材料禁带宽度和增强可见光响应能力的主要原因. 研究还表明, 只有煅烧后的  $\text{AgI/TiO}_2$  才能通过光辐照来拓宽可见光敏感范围, 而且, 光辐照中起作用的主要是紫外光, 可见光的作用甚小. 研究最后提出将 2 种或 2 种以上的卤化银负载在纳米  $\text{TiO}_2$  上, 更能有效地增强  $\text{TiO}_2$  的可见光响应能力.

**关键词:**  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{AgI/TiO}_2$ ; 煅烧; 光辐照; 可见光响应

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-1968-06

## Enhanced Visible-light Absorbance of Nanosized $\text{AgI/TiO}_2$ by Using Calcination Combined with Light Irradiation

LIANG Zhu, NI Jin-ren

(Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** With the aim to enhance visible-light absorbance, calcination combined with light irradiation was used to modify nanosized  $\text{AgI/TiO}_2$ . UV-Vis spectrum curves indicated that the modified sample exhibited an intense absorption in the whole visible light range and a spectrum shifted from 465 nm to 800 nm, and that absorbance at 500 nm was improved three times as much as that of the reported pertinent material. XRD analytic results demonstrated that calcined  $\text{AgI/TiO}_2$  possessed more rutile phase with reduced band gap from 2.89 eV to 2.81 eV, and that the following xenon-light irradiation further enhanced the relative contents of anatase  $\text{TiO}_2$ , rutile  $\text{TiO}_2$  and  $\text{AgI}$  accompanied with produced  $\text{AgCl}$  phase, leading to the decrease in band gap to 1.55 eV. Formation of  $\text{AgCl}$  and increases in the relative contents of rutile  $\text{TiO}_2$  and  $\text{AgI}$  should take the main responsibilities for the decrease in the band gap and enlargement of visible-light absorbance. Additionally, it was confirmed that only the spectrum absorption of the calcined  $\text{AgI/TiO}_2$  could be improved by light irradiation, and that ultraviolet light played more role than visible part during the light irradiation. Moreover, it was proposed here that two or more silver halides supported on  $\text{TiO}_2$  could show more capabilities to stimulate visible-light activation of  $\text{TiO}_2$ .

**Key words:**  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{AgI/TiO}_2$ ; calcination; light irradiation; visible-light absorbance

由于较宽的禁带宽度, 纳米二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )的光吸收仅局限于紫外光区域, 对可见光( $\lambda > 400 \text{ nm}$ )的利用率很低<sup>[1]</sup>. 通过采用金属离子或非金属离子掺杂、复合半导体、贵金属沉积和染料光敏化等手段, 可拓展  $\text{TiO}_2$  的光谱响应范围, 获得具有可见光响应能力的  $\text{TiO}_2$  光催化剂<sup>[2~23]</sup>,  $\text{AgI/TiO}_2$  就是其中的一种, 但其光吸收范围仍然较窄, 对可见光的利用率还有待提高<sup>[21~23]</sup>. 本研究采用煅烧结合光辐照的组合工艺对  $\text{AgI/TiO}_2$  进行再处理, 与目前报道的相关材料相比, 改性  $\text{AgI/TiO}_2$  的吸收带红移和对可见光的吸收率都得到了大幅度的提升, 以期  $\text{TiO}_2$  的改性提供一种新的思路和制备途径.

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与试剂

试验所用的纳米  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25) 主要包括 2 种晶型: 锐钛矿 (Anatase  $\text{TiO}_2$ ) (80%) 和金红石 (Rutile  $\text{TiO}_2$ ) (20%). 实验均采用去离子水和分析纯的化学试剂.

#### 1.2 材料制备

收稿日期: 2008-08-09; 修订日期: 2008-11-26  
基金项目: “十一五”国家科技支撑计划重点项目 (2006BAD01B08-05); 中国博士后科学基金项目 (20070420005)  
作者简介: 梁祝 (1970~), 女, 博士后, 主要研究方向为环境水污染控制技术, E-mail: liangzhu128@sina.com

初始 AgI/TiO<sub>2</sub> 的制备: 参照文献[23], 1 g 的 TiO<sub>2</sub> 分散在 100 mL 水中, 超声 30 min 后, 加入 0.205 g 的 KI, 磁力搅拌反应 30 min, 然后快速加入 0.21 g AgNO<sub>3</sub> + 2.3 mL NH<sub>4</sub>OH 的混合物(25% NH<sub>3</sub>), 室温下反应 12 h, 通过分析混合液中 Ag<sup>+</sup> 的浓度(ICP-OES, OPTIMA 2000, Perkin-Elmer Co.), 证实已有 10% 的 Ag 结合到 TiO<sub>2</sub> 中. 混合物不断地水洗、过滤后, 在 65℃ 下干燥 12 h, 所得样品避光保存在干燥器中备用.

改性 AgI/TiO<sub>2</sub> 的制备: 在 500℃ 下, 将上述 AgI/TiO<sub>2</sub> 材料在空气中煅烧 3 h, 所得样品记为 AgI/TiO<sub>2</sub>-C, 冷却后按照一定比例与水混合, 在不同光源的辐照下, 磁力搅拌反应一定时间, 获得的样品在 65℃ 下干燥 12 h, 避光保存在干燥器中, 所得样品记为 AgI/TiO<sub>2</sub>-C-V-1、AgI/TiO<sub>2</sub>-C-U-1 和 AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-1, V、U 和 X 分别表示可见光、紫外光和氙灯 3 种光源, 最后的数字表示辐照反应时间 (h).

1.3 光辐射反应装置

光反应装置(北京电光源研究所)配置 1 000 W 氙灯和石英冷却套管, 利用滤光片(JB420 和 ZWB)(上海海鸥有色光学玻璃有限公司)分别获得不同波长的可见光和紫外光.

1.4 分析方法

1.4.1 材料的光吸收特性分析

以高纯 BaSO<sub>4</sub> 为标准试剂, 采用紫外-可见分光光度计(UV-3100, Shimadzu 公司, 日本), 测定不同样品在波长 200 ~ 800 nm 范围的光吸收特性.

1.4.2 XRD 表征

采用 X-射线粉末衍射(XRD)方法确定制备样品的晶相组成, 分析制备过程中材料的相变(D/MAX 2000, Rigaku 公司, 日本).

1.5 禁带宽度的计算

当用波长连续变化的光照射半导体时, 如果光子能量处于禁带宽度附近, 将有一明显的吸收边带存在. 吸收极限 λ<sub>0</sub>(nm)与禁带宽度 E<sub>g</sub>(eV)的关系为<sup>[24]</sup>:

$$E_g = \frac{h \times c}{\lambda_0} = \frac{1\,240}{\lambda_0} \tag{1}$$

式中, *h* 为普朗克常数 6.626 176 × 10<sup>-34</sup> J•s; *c* 为光速 2.997 924 58 × 10<sup>8</sup> m/s.

1.6 各晶相相对峰强的计算

基于 XRD 的分析结果, 本试验采用累计衍射峰强(*I<sub>c</sub>*)和相对衍射峰强(RPI)来评价改性前后材料中各主要晶相含量的变化, 其值根据公式(2)计算:

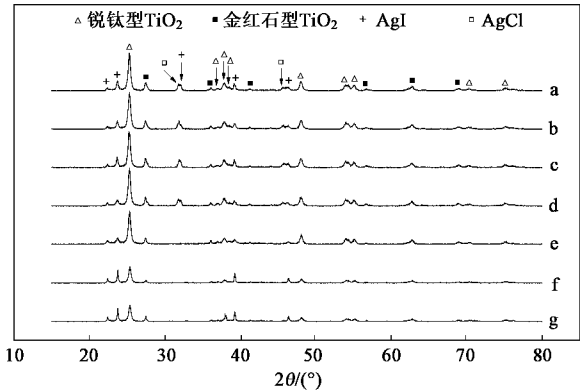
$$RPI = \frac{I_c}{I} = \frac{\sum_j I_{j, hkl}(\theta)}{\sum_i I_{i, hkl}(\theta)} \times 100\% \tag{2}$$

式中, *I* 和 *I<sub>c</sub>* 分别是全部晶相的累计峰强和指定的某一晶体的累计峰强; *i* 和 *j* 分别代表全部晶相峰的数量和指定的某一晶体衍射峰的数量.

2 结果与讨论

2.1 不同样品的 XRD 表征

XRD 图谱的分析结果表明, 经过煅烧和辐射处理后, AgI/TiO<sub>2</sub> 的物相组成和衍射峰强都发生了显著的变化(图 1 和图 2).



a、b、c、d、e、f、g 分别表示样品 AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-9、AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-7、AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-5、AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-3、AgI/TiO<sub>2</sub>-C、AgI/TiO<sub>2</sub> 和 AgI/TiO<sub>2</sub>-X-3

图 1 不同样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD spectra of different samples

通过 AgI/TiO<sub>2</sub> 与 AgI/TiO<sub>2</sub>-C 的比较, 煅烧产生了 2 个新的晶相峰(37.3°和 41.44°), 分别对应锐钛型 TiO<sub>2</sub> 和金红石型 TiO<sub>2</sub>; 在 25.3°、27.4°、36.2°、38.1°、48.1°、54.4°、55.2°、56.9°、63°、69.2°、70.8°、75.5°等 12 处的衍射峰明显增强; 23.8°、39.2°和 46.4°等 3 处的峰强降低, 这 3 处峰都是 γ-AgI 和 β-AgI 重叠在一起的<sup>[23,25]</sup>, 而在 22.4°处只对应了 β-AgI, 此处的峰强没有变化. 煅烧大幅提高了锐钛型 TiO<sub>2</sub> 和金红石型 TiO<sub>2</sub> 的 *I<sub>c</sub>* 和 RPI, 而对 AgI 产生了相反的作用(图 2). 因此, 煅烧没有改变 AgI/TiO<sub>2</sub> 的物相组成, 仍然由锐钛型 TiO<sub>2</sub>、金红石型 TiO<sub>2</sub> 和 AgI 组成, 但却分别增加和降低了 2 种晶型的 TiO<sub>2</sub> 和 AgI 的相对含量. 锐钛矿是一种亚稳态晶型, 在高温下可以转变为金红石<sup>[26]</sup>, 本试验的结果也证实了这个相关结论. AgI 一般由 γ-AgI 和 β-AgI 这 2 种晶型的混合物组成, 升温至 136℃ 后, γ-AgI 会变

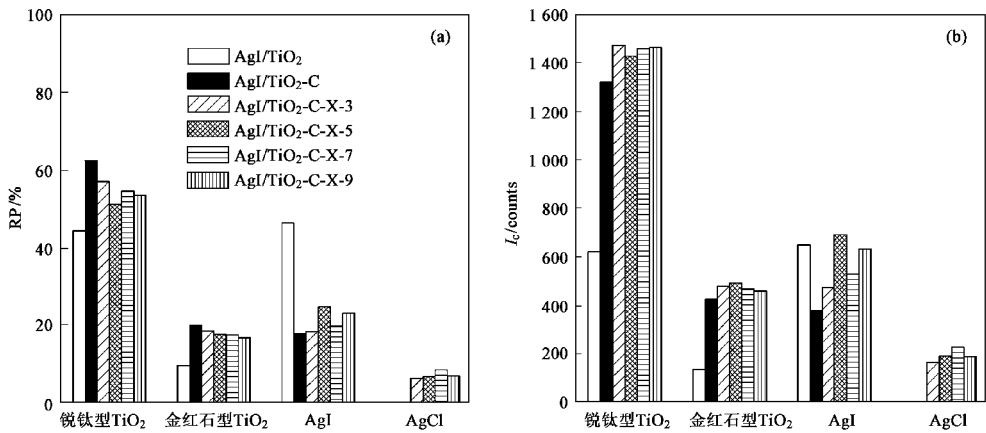


图 2 改性对晶体衍射峰强的影响

Fig.2 Effects of modification on diffraction peak intensities of crystalline phases

为  $\beta$ -AgI, 也与本试验的结果一致; 另外, 只有混晶部分的峰强降低, 则表明 AgI 相对含量的减少是由  $\gamma$ -AgI 而不是  $\beta$ -AgI 引起的。

通过 AgI/TiO<sub>2</sub>-C 与不同辐射时间样品的比较, 辐射对煅烧后的 AgI/TiO<sub>2</sub> 产生了非常重要的影响: ①改变了晶相组成, 所有辐射样品在 31.8°、32.1°和 45.6°这 3 处都有新的晶相峰出现, 分别对应 AgCl、AgI 和 AgCl, 表明这些晶体的生成; ②峰强没有降低, 只有部分峰强增加: 在 23.8°(对应 AgI), 除了 AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-3 外, 其余样品的峰强按 AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-9 > AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-5 > AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-7 的顺序提高; 在 25.3°(对应锐钛型 TiO<sub>2</sub>), 按 AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-9 > AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-3 > AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-7 > AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-5 的顺序增加; 在 27.4°(对应金红石型 TiO<sub>2</sub>), 按 AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-5 > AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-3 > AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-7 > AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-9 的顺序增加; 在 38.1°(对应锐钛型 TiO<sub>2</sub>), 4 种材料的峰强都获得了相同的提高; 在 39.2°(对应 AgI), 除了 AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-3 外, 按 AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-5 > AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-9 > AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-7 的顺序提高。上述变化造成锐钛型 TiO<sub>2</sub> 和金红石型 TiO<sub>2</sub> 的  $I_c$  明显上升, 由于有新晶体的生成, 使 RPI 略有下降; 同时 AgI 和 AgCl 的  $I_c$  和 RPI 都被大幅提高。因此, 辐射最终造成煅烧材料中锐钛型 TiO<sub>2</sub>、金红石型 TiO<sub>2</sub>、AgI 和 AgCl 的相对含量的增加。

2.2 不同样品的光吸收特性

2.2.1 煅烧对 Ag/TiO<sub>2</sub> 的 UV-vis 光吸收效果的影响

图 3 展示了 TiO<sub>2</sub>、Ag/TiO<sub>2</sub> 和煅烧 Ag/TiO<sub>2</sub> 的 UV-vis 吸收光谱。与 TiO<sub>2</sub> 相比, Ag/TiO<sub>2</sub> 在紫外光区的吸收峰强显著升高, 同时在可见光区 400 ~ 450 nm

有一个吸收带, 经过 500℃ 焙烧 3 h 后, 该吸收带边界又红移了大约 15 nm, 而且吸光度也有了一定的增加, 尤其是在激发波长(420 ~ 450 nm)的地方, 吸光度从 0.6 上升到 0.75 左右。在波长 425 nm 附近出现激发峰是  $\gamma$ -AgI 和  $\beta$ -AgI 混晶存在的证据<sup>[27]</sup>, XRD 结果表明煅烧引起  $\gamma$ -AgI 向  $\beta$ -AgI 的转变, 也即是会降低  $\gamma$ -AgI 和  $\beta$ -AgI 混晶的程度, 在图 3 中煅烧样品的激发峰与 AgI/TiO<sub>2</sub> 相比, 明显变平了, 从光吸收的角度似乎证明了该混晶程度的降低。

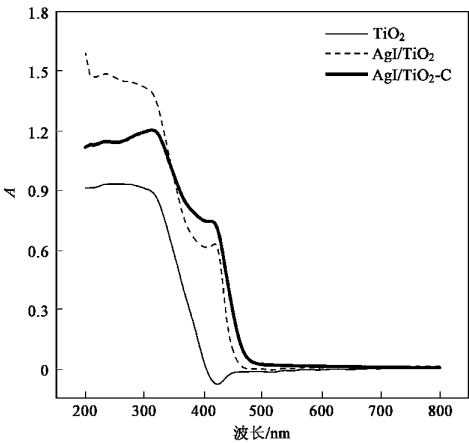


图 3 煅烧对 AgI/TiO<sub>2</sub> 光吸收特性的影响

Fig.3 Effects of calcination on absorbency of AgI/TiO<sub>2</sub>

锐钛型 TiO<sub>2</sub> 和金红石型 TiO<sub>2</sub> 这 2 种晶型的带隙分别为 3.23 eV 和 3.1 eV, 物相分析已经证明, 煅烧使金红石相的相对含量增加, 这样 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度必然会下降, 根据公式(1)的计算, 煅烧后 AgI/TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度的确从 2.89 eV 降到 2.81 eV。半导体的光催化活性主要取决于禁带宽度的大小, 禁带

宽度越小,吸收极限越向长波方向移动,太阳光利用率越高.因此,高温煅烧发挥的主要作用就是降低 TiO<sub>2</sub> 的带隙能,使激发波长红移,提高对可见光的吸收能力,同时对紫外光的吸收减弱就不可避免了,正如图 3 显示的吸光度在紫外光区的降低.

2.2.2 煅烧样品和非煅烧样品经过不同光源辐照后的光吸收效果变化

根据图 4,煅烧样品和非煅烧样品经过不同光源辐射(辐照时间为 1 h)后,对紫外光和可见光的吸收效果截然不同.对于没有经过煅烧的 AgI/TiO<sub>2</sub>[图 4(a)],光辐射对其在 UV-vis 的吸收没有起到明显的改善作用,尤其是可见光辐射材料,与 AgI/TiO<sub>2</sub> 相比(图 3),几乎没有改变,而用紫外光和氙灯辐照的样品,变化基本一样,对光的吸收范围仅仅有了轻微的红移,在紫外区的吸光度没有变化,在可见光区的吸

光度略有提高.与之相比,煅烧后的 AgI/TiO<sub>2</sub>-C 经过光辐照后,光响应范围和对可见光的吸光度都有了大幅的增加[图 4(b)],3 种光源在可见光区引起的吸光度增加顺序为氙灯 > 紫外光 > 可见光,而且可见光下的吸光度大大低于紫外光,氙灯辐射的效果与紫外的接近,表明光辐照引起的改善效果主要是紫外光引起的.同时,辐照造成了材料对紫外光吸收强度的降低,而且,可见光的吸收越强,紫外光的吸收就越低,恰好与上述顺序相反,但是,与对可见光吸收的提高效果来比,紫外光吸收降低的幅度很小.

因此,根据上述实验结果,可以确定,只有煅烧后的 AgI/TiO<sub>2</sub> 才能经过光辐照来提高吸光度和拓宽光谱响应范围;可见光辐照不能明显改善 AgI/TiO<sub>2</sub>-C 的光吸收效果,只有采用含紫外光的光源才能达到这个目的.以下试验均采用氙灯辐照.

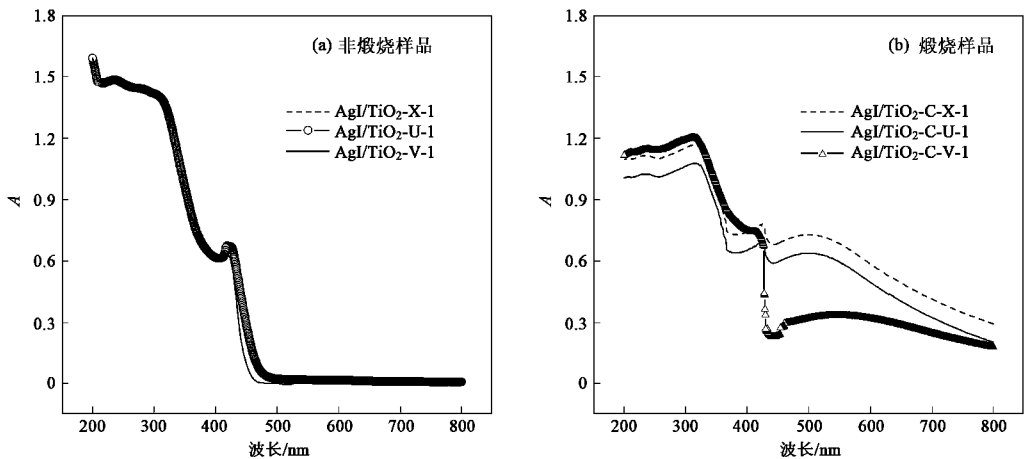


图 4 不同辐射光源下材料的紫外-可见光光谱

Fig.4 UV-visible absorbance spectra of modified AgI/TiO<sub>2</sub> samples under different irradiation light

2.2.3 辐照时间对 AgI/TiO<sub>2</sub>-C 吸光特性的影响

随氙灯辐照时间的增加,AgI/TiO<sub>2</sub>-C 的 UV-vis 光吸收特性发生了重大的变化(图 5).从光谱响应范围来看,所有样品的吸收极限都从原来的 465 nm 向长波方向移动,在整个可见光区都有吸收,而且,除了原有的激发峰(425 nm 附近)外;在 500 nm 附近又增加了 1 个激发峰;从可见光的吸收强度来看,吸光度基本上随时间的增加而增加,但时间超过 7 h 后,略有降低,对紫外光的吸收随时间而减少,但减少的幅度却比可见光吸收增加的幅度小得多.可见光吸收效果最好的样品是辐照时间为 7 h 的 AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-7,它在 500 nm 处的吸光度达到了 0.91 左右,与目前报道的 AgI/TiO<sub>2</sub> 相比(吸光度约为

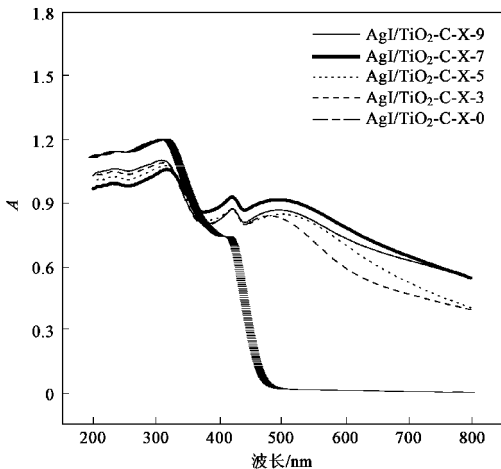


图 5 辐照时间对 AgI/TiO<sub>2</sub>-C 光吸收特性的影响

Fig.5 Effects of irradiation time on absorbency of AgI/TiO<sub>2</sub>-C

0.3)<sup>[23]</sup>,提高近 3 倍.以 800 nm 作为 AgI/TiO<sub>2</sub>-C-X-7 的吸收极限,其禁带宽度降到了 1.55 eV.

根据 XRD 分析结果,辐照产生了 AgI 和 AgCl 这 2 个新的晶相峰,并提高了 AgI、锐钛型 TiO<sub>2</sub> 和金红石型 TiO<sub>2</sub> 的相对含量.Cl 可能来源于原材料 KI 中含的杂质.银的卤化物是很好的感光材料,AgI 和金红石型 TiO<sub>2</sub> 相对含量的增加无疑是降低深度改性材料禁带宽度的主要原因,但同时,AgCl 的产生也是新材料具有高可见光响应的一个重要因素,因为在 500 nm 附近的可见光区,AgCl 具有很好的光吸收<sup>[28]</sup>.因此,本试验结果提供了一种新思路:将 2 种或 2 种以上的卤化银负载在纳米 TiO<sub>2</sub> 上,利用它们不同的特征吸收带,更能有效地拓宽对可见光的响应范围和增强对可见光的响应能力.

### 3 结论

(1)通过煅烧结合光辐照的组合改性,AgI/TiO<sub>2</sub> 的光谱范围覆盖了整个可见区,并在 500 nm 处的吸光度达到了 0.91 左右.AgCl 的产生、AgI 和金红石型 TiO<sub>2</sub> 相对含量的增加是增强 AgI/TiO<sub>2</sub> 可见光响应能力的主要原因.

(2)只有煅烧后的 AgI/TiO<sub>2</sub> 才能通过光辐照来拓宽可见光敏感范围,而且,光辐照中起作用的主要是紫外光,可见光的作用甚小.

(3)2 种或 2 种以上的卤化银负载在纳米 TiO<sub>2</sub> 上,更能有效地增强对可见光的响应.

#### 参考文献:

- [1] Tomkiewicz M. Scaling properties in photocatalysis [J]. Catal Today, 2000, **58**(2-3): 151-159.
- [2] Zhao W, Ma W H, Chen C C, *et al.* Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub> under visible irradiation [J]. J Am Chem Soc, 2004, **126**(15): 4782-4783.
- [3] Grieken R, Aguado J, Lopez-Munoz M J, *et al.* Photocatalytic degradation of iron-cyanocomplexes by TiO<sub>2</sub> based catalysts [J]. Appl Catal B: Environ, 2005, **55**(3): 201-211.
- [4] Liu H M, Yang W S, Ma Y, *et al.* Extended visible light response of binary TiO<sub>2</sub>-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst prepared by a photo-assisted sol-gel method [J]. Appl Catal A: Gen, 2006, **299**(17): 218-223.
- [5] Chen H W, Ku Y, Kuo Y L. Effect of Pt/TiO<sub>2</sub> characteristics on temporal behavior of o-cresol decomposition by visible light-induced photocatalysis [J]. Water Res, 2007, **41**(10): 2069-2078.
- [6] Sayilkan H. Improved photocatalytic activity of Sn<sup>4+</sup>-doped and undoped TiO<sub>2</sub> thin film coated stainless steel under UV- and VIS-irradiation [J]. Appl Catal A: Gen, 2007, **319**(1): 230-236.
- [7] Lam R C W, Leung M K H, Leung D Y C, *et al.* Visible-light-assisted photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by

- parallel-plate reactor coated with Cr ion-implanted TiO<sub>2</sub> thin film [J]. Sol Energ Mat Sol C, 2007, **91**(1): 54-61.
- [8] Xie Y, Zhao X J, Chen Y X, *et al.* Preparation and characterization of porous C-modified anatase titania films with visible light catalytic activity [J]. J Solid State Chem, 2007, **180**(12): 3576-3582.
- [9] Wang C, Li J, Mele G, *et al.* Efficient degradation of 4-nitrophenol by using functionalized porphyrin-TiO<sub>2</sub> photocatalysts under visible irradiation [J]. Appl Catal B: Environ, 2007, **76**(3-4): 218-226.
- [10] Teoh W Y, Amal R, Madler L, *et al.* Flame sprayed visible light-active Fe-TiO<sub>2</sub> for photomineralisation of oxalic acid [J]. Catal Today, 2007, **120**(2): 203-213.
- [11] Han J K, Choi S M, Lee G H. Synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-SrO composite powders under visible light irradiation [J]. Mater Lett, 2007, **61**(18): 3798-3801.
- [12] Yang X X, Cao C D, Erickson L, *et al.* Synthesis of visible-light-active TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts by carbon and nitrogen doping [J]. J Catal, 2008, **260**(1): 128-133.
- [13] Su Y L, Han S, Zhang X W, *et al.* Preparation and visible-light-driven photoelectrocatalytic properties of boron-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes [J]. Mater Chem Phys, 2008, **100**(2-3): 239-246.
- [14] Hou Y D, Wang X C, Wu L, *et al.* N-Doped SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> mesoporous nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation [J]. Chemosphere, 2008, **72**(3): 414-421.
- [15] Higashimoto S, Tanihata W, Nakagawa Y, *et al.* Effective photocatalytic decomposition of VOC under visible-light irradiation on N-doped TiO<sub>2</sub> modified by vanadium species [J]. Appl Catal A: Gen, 2008, **340**(1): 98-104.
- [16] Ishibai Y, Sato J, Nishikawa T, *et al.* Synthesis of visible-light active TiO<sub>2</sub> photocatalyst with Pt-modification: Role of TiO<sub>2</sub> substrate for high photocatalytic activity [J]. Appl Catal B: Environ, 2008, **79**(2): 117-121.
- [17] Brahimi R, Bessekhoud Y, Bouguelia A, *et al.* Improvement of eosin visible degradation using PbS-sensitized TiO<sub>2</sub> [J]. J Photochem Photobiol A, 2008, **194**(2-3): 173-180.
- [18] Su W Y, Chen J X, Wu L, *et al.* Visible light photocatalysis on praseodymium(III)-nitrate-modified TiO<sub>2</sub> prepared by an ultrasound method [J]. Appl Catal B: Environ, 2008, **77**(3-4): 264-271.
- [19] Shaban Y A, Khan S U M. Visible light active carbon modified n-TiO<sub>2</sub> for efficient hydrogen production by photoelectrochemical splitting of water [J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, **33**(4): 1118-1126.
- [20] Ohno T, Murakami N, Tsubota T, *et al.* Development of metal cation compound-loaded S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts having a rutile phase under visible light [J]. Appl Catal A: Gen, 2008, **349**(1-2): 70-75.
- [21] Turkovic A, Radic N, Sokevic D. UV and infrared studies of TiO<sub>2</sub> thin film cathodes in Ag/AgI/TiO<sub>2</sub> SnO<sub>2</sub> photosensitive galvanic cells [J]. Mater Sci Eng B-Solid, 1994, **23**(1): 41-47.
- [22] Fitzmaurice D, Frei H, Rabani J. Time-Resolved Optical Study on the Charge Carrier Dynamics in a TiO<sub>2</sub>/AgI Sandwich Colloid [J]. J Phys Chem, 1995, **99**(22): 9176-9181.
- [23] Hu C, Hu X X, Wang L S, *et al.* Visible-Light-Induced

- Photocatalytic Degradation of Azodyes in Aqueous AgI/TiO<sub>2</sub> Dispersion [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(24): 7903-7907.
- [24] 邱剑勋, 王承遇, 陶瑛, 等. TiO<sub>2</sub> 与 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜禁带宽度测定及对光催化效率的影响 [J]. 材料导报, 2003, **17**(3): 81-83.
- [25] 王玉霞, 何海平, 陈宏伟. 纳米 AgI——多孔 SiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及其性能研究 [J]. 硅酸盐学报, 2003, **3**(3): 246-249.
- [26] Boujday S, Wunsch F, Portes P, *et al.* Photocatalytic and electronic properties of TiO<sub>2</sub> powders elaborated by sol-gel route and supercritical drying [J]. Sol Energ Mat Sol C, 2004, **83**(4): 421-433.
- [27] Vogelsang H, Husberg O, Osten W. Optical properties of  $\gamma$ -AgI nanocrystals synthesized in reverse micelles [J]. J Lumin, 2000, **86**(2): 87-94.
- [28] 李智, 郑彤, 彭必先, 等. 单分散微/纳米卤化银乳剂的光吸收特性研究——立方体乳剂和氯化银 {100} 面扁平颗粒乳剂 [J]. 化学学报, 2006, **64**(9): 833-838.