

金红石相含量对混晶纳米 TiO₂ 光催化分解水制氢的影响

张 鹏¹, 贾立山¹, 李清彪¹, 方维平², 唐 勇¹

(¹厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005; ²厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘 要: 合成了不同金红石相含量的纳米 TiO₂, 并研究了其光催化分解水制氢的活性。结果表明, 未沉积 Pt 时, 纯锐钛矿 TiO₂ 活性最高, 金红石相含量的增加导致 TiO₂ 活性下降并在下降过程中出现波动。沉积 Pt 后, TiO₂ 产氢速率随金红石相含量的增加先增后减, 在金红石相质量分数为 9.7% 时达到最高, 为 40.35 mmol/(gcat·h)。首次提出了金红石相含量对混晶纳米 TiO₂ 光催化分解水制氢活性的影响机理。

关键词: 光催化; 分解水制氢; 混晶; 纳米 TiO₂; 金红石

中图分类号: TB 321 文献标识码: A 文章编号: 1000-6613(2008)09-1473-05

Effect of rutile content on photocatalytic water-splitting for hydrogen production over composite-crystal nano-TiO₂

ZHANG Peng¹, JIA Lishan¹, LI Qingbiao¹, FANG Weiping², TANG Yong¹

(¹Department of Chemical Engineering and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; ²Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: A series of composite-crystal nano-TiO₂ powder with various contents of rutile were synthesized by the sol-gel method, and were calcined at various temperatures. The effect of rutile content on photocatalytic water-splitting for hydrogen production over composite-crystal nano-TiO₂ was studied in the presence of formaldehyde as sacrificial reagent. The results showed that TiO₂ with pure anatase showed the best photocatalytic activity, and increase of rutile content caused a decrease of activity, during which a fluctuation was observed. As Pt was deposited on nano-TiO₂ surface by the photo-reduction method, the rates of H₂ evolution increased first and then decreased with the increase of rutile content. The maximum value, which reached 40.35 mmol/(gcat·h), was obtained with nano-TiO₂ containing 9.7% rutile. A mechanism of the effect of rutile content on photocatalytic water-splitting for hydrogen production over composite-crystal nano-TiO₂ was proposed.

Key words: photocatalysis; water-splitting for hydrogen production; composite-crystal; nano-TiO₂; rutile

近年来 TiO₂ 因其稳定性好、廉价易得、活性高成为最有应用前景的光催化剂而被广泛研究。TiO₂ 具有多相结构, 最常见的是锐钛矿相和金红石相, 通过控制不同的条件可以制备锐钛矿相、金红石相和两种晶相的混晶^[1-5]。在光催化氧化有机污染物等方面通常认为锐钛矿相 TiO₂ 的氧化还原活性高于金红石相, 但最近的研究表明混晶具有更好的活性^[6-10]。

对于光催化分解水制氢, 一般认为锐钛矿相

TiO₂ 的导带位置比 E(H₂/H₂O) 负, 更有利于光催化反应制取氢气, 而金红石相 TiO₂ 却不能, 因为其导带位置比 E(H₂/H₂O) 正^[11], 因此利用 TiO₂ 混晶光催化分解水制氢的报道很少。但近期 Abe 等^[12]研究了锐钛矿相 TiO₂ 和金红石相 TiO₂ 共存的水分解制氢体系, 在该体系中 IO³⁻/I⁻ 离子对与两种晶相的 TiO₂

收稿日期: 2008-01-10; 修改稿日期: 2008-03-25。

第一作者简介: 张 鹏 (1983—), 男, 硕士研究生。联系人: 贾立山, 副教授, 研究方向为光催化。E-mail: jials@xmu.edu.cn。

构成了有效的 Z 模型，实现了水的化学计量分离。Luo 等^[13]合成了 Br 和 Cl 共同掺杂的 TiO₂，并发现含有 70%锐钛矿和 30%金红石相的 Br 和 Cl 共同掺杂的 TiO₂ 混晶具有比 TiO₂ 更高的光催化分解水的活性，但其机理并未详细研究。

为了研究金红石相的存在对 TiO₂ 光催化分解水制氢的影响，作者合成了具有不同金红石相含量的纳米 TiO₂，并分别测试了其在沉积 Pt 前后的光催化分解水制氢活性。

1 实验部分

1.1 催化剂粉体的制备

将 18 mL 钛酸四丁酯（分析纯，国药集团化学试剂有限公司）溶于 20 mL 无水乙醇并置于三口烧瓶中，放入水浴锅在 40 °C 下恒温。将一定量去离子水、无水乙醇和冰乙酸的混合溶液以每秒 2~3 滴的速度滴入。滴加过程中不断搅拌，并加入少量浓盐酸保持溶液的 pH 值在 2~3。滴加完毕后继续搅拌至形成无色或淡黄色半透明凝胶。将凝胶真空干燥后研细，将细粉倒入坩埚中，分别在 400 °C、500 °C、550 °C、600 °C、700 °C、800 °C 下焙烧 2 h 得到 TiO₂ 纳米粉末。

光还原沉积法制备 Pt/TiO₂。1 g 纳米 TiO₂ 粉末搅拌悬浮于水中，加入一定量的氯铂酸溶液，在氮气气氛中用 125 W 高压汞灯照射 5 h。将悬浮液离心并用大量水洗涤至检测不到 Cl⁻ 后 100 °C 烘干，得到 Pt 沉积质量分数为 0.6% 的 Pt/TiO₂。

1.2 样品的表征

TiO₂ 粉末的晶体结构用 Panalytical X-pert 型多晶粉末衍射仪进行分析，测试条件为 CuKα 靶，管压/管流为 40 kV/30 mA，扫描范围 20°~80°，扫描步长 0.0167°。

1.3 光催化分解水制氢的活性测试

光催化分解水制氢实验以 100 mL 甲醛溶液作为牺牲剂，催化剂用量为 0.25 g，加入圆筒式光反应器中。光催化反应以 125 W 高压汞灯为光源，开灯前通 N₂ 气 30 min 将反应体系中的氧气排尽。光照过程中，中速电磁搅拌，并通过循环水，使反应体系温度维持在 40 °C 左右。用排水法收集气体。用一台 GC-950 色谱分析气体中氢气含量（填充相为 5A 分子筛，TCD，氩气作载气）。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的晶态结构分析

在不同温度下焙烧钛酸四丁酯水解产物，得到

不同晶相结构的 TiO₂，其 XRD 衍射分析谱图如图 1 所示。并通过公式 $X=1/(1+0.8 I_A/I_R) \times 100\%$ （式中，X 为混晶纳米 TiO₂ 中金红石相的质量分数，I_A 为锐钛矿相最强衍射峰强度，I_R 为金红石相最强衍射峰强度）估算了 TiO₂ 纳米粒子中金红石相的含量，结果如表 1 所示。同时，表 1 列出了根据谢勒公式 $R=K\lambda/\beta\cos\theta$ 计算得到的各个纳米 TiO₂ 样品的粒径。

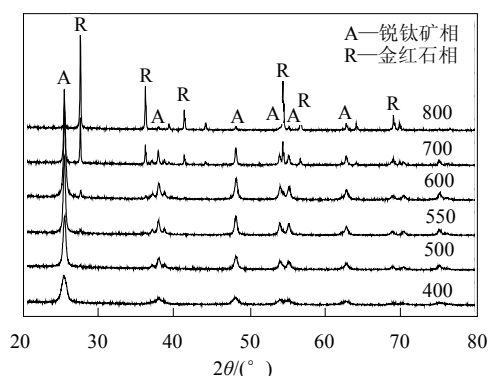


图 1 □ 不同温度焙烧制备的 TiO₂ 的 XRD 图

表 1 不同温度焙烧制备的纳米 TiO₂ 金红石相含量及粒径

焙烧温度/°C	金红石相含量 X/%	粒径/nm
400	0	20.6
500	3.6	23.2
550	9.7	25.9
600	14.6	37.8
700	43.5	42.8
800	91.9	57.7

由图 1 及表 1 可以看出，在 400 °C 下焙烧制备的样品是完全的锐钛矿相结构。随着焙烧温度的提高，TiO₂ 样品中的金红石相比例越来越大，在 800 °C 下焙烧制备的 TiO₂ 纳米粉末已经只剩下质量分数 8.1% 的锐钛矿相存在。同时，TiO₂ 纳米粒子的粒径也在逐渐变大。这种结构上的变化将对 TiO₂ 的光电特性产生影响，进而影响其光催化活性。

2.2 混晶粉体的光催化活性

2.2.1 金红石相含量对 TiO₂ 光催化分解水制氢活性的影响

图 2 为不同温度焙烧制备的不同混晶比纳米 TiO₂ 在以 0.20 mol/L 的甲醛溶液为牺牲剂时光催化的产氢速率。由图 2 可以看出，随着焙烧温度的升高，TiO₂ 纳米粒子的产氢速率出现了两次快速下降。第 1 次是由 400 °C 下焙烧制备纯锐钛矿相纳米 TiO₂ 的 958.7 μmol/(gcat·h)，快速下降至 600 °C 焙烧制备 TiO₂ 的 167.3 μmol/(gcat·h)。第 2 次是由 700 °C 下焙

烧制备 TiO₂ 的 366.3 μmol/(gcat·h), 下降至 800 °C 焙烧制备 TiO₂ 的 212.7 μmol/(gcat·h)。随着金红石相含量的增加, 混晶纳米 TiO₂ 的光催化分解水制氢活性低于纯锐钛矿相纳米 TiO₂, 但活性下降中出现波动。这种现象未见报道。

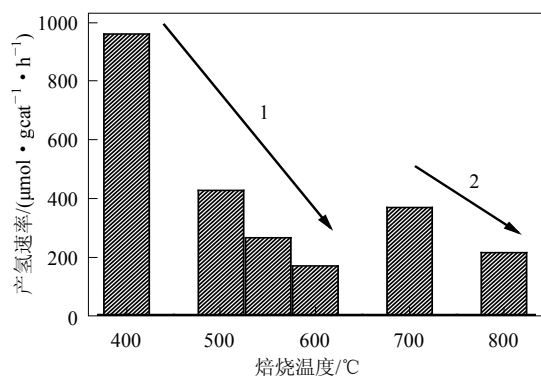


图 2 不同温度焙烧制备的 TiO₂ 的产氢速率图

2.2.2 Pt 沉积对不同金红石相含量纳米 TiO₂ 光催化分解水制氢活性的影响。

金属 Pt 的功函数远大于 TiO₂ 的功函数, 沉积到 TiO₂ 表面上后, 光生电子将不断流向它, 直到二者费米能级相当。又由于它表面 H₂ 的逸出超电势大大低于 TiO₂, 有利于 H₂O 的还原, Pt 沉积在光催化分解水制氢中广泛使用。图 3 显示了在不同温度焙烧制备的 TiO₂ 负载了 0.6% Pt 后, 在以 0.62 mol/L 甲醛溶液为牺牲剂时分解水制氢的速率。由图 3 可以看出, 负载了 Pt 之后, TiO₂ 的光催化产氢性质发生了极大改变, 其中在 550 °C 焙烧制得的金红石相含量为 9.7% 的 TiO₂ 纳米粒子表现出最佳的光催化活性, 达到 40.35 mmol/(gcat·h)。500 °C 和 600 °C 焙烧制得的 TiO₂ 光催化分解水制氢速率分别达到 31.78 mmol/(gcat·h) 和 34.11 mmol/(gcat·h), 也都明显高于 400 °C 焙烧制得的纯锐钛矿相纳米 TiO₂ 的 27.05 mmol/(gcat·h)。700 °C 和 800 °C 焙烧制得

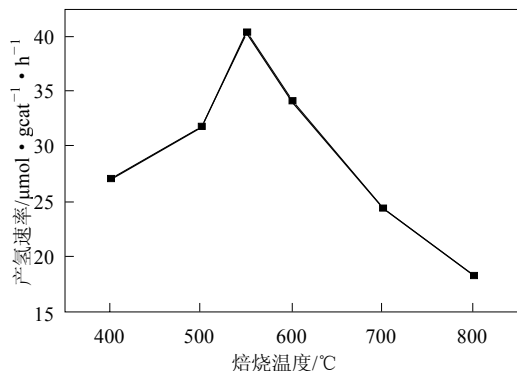


图 3 不同温度焙烧制备的 TiO₂ 负载 0.6%Pt 后的产氢速率图

的 TiO₂ 光催化分解水制氢活性低于 400 °C 焙烧制得的纯锐钛矿相纳米 TiO₂, 分别为 24.36 mmol/(gcat·h) 和 18.23 mmol/(gcat·h)。

2.3 机理分析

锐钛矿相 (A) 和金红石相 (R) 的 TiO₂ 各有其导带 (CB) 和价带 (VB), 如图 4 (1) 所示。分别在波长小于 387 nm 和 410 nm 的光照射下, 锐钛矿相和金红石相 TiO₂ 会受到激发, 发生电子由价带到导带的跃迁 (过程 1 和 3)。如果没有及时扩散到表面发生反应, 光生电子和空穴会发生复合 (过程 2 和 4)。文献证实金红石相电子-空穴对复合率高于锐钛矿相^[14]。

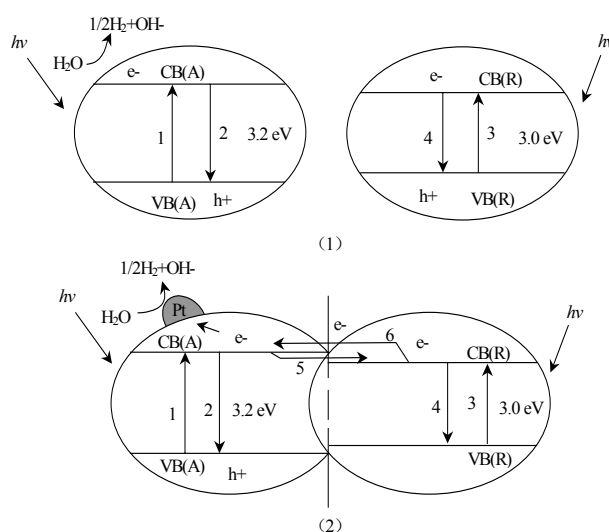


图 4 金红石相对混晶纳米 TiO₂ 光催化分解水制氢活性影响机理示意图

在混晶纳米 TiO₂ 粒子中, 同时存在锐钛矿相微晶和金红石相微晶, 两种微晶紧密相连^[10,15], 金红石相的导带和价带位置分别高于和低于锐钛矿相的导带和价带位置, 如图 4 (2) 所示。由于锐钛矿的导带仅略高于金红石相, 混晶纳米 TiO₂ 中还会发生光生电子由 CB (A) 向 CB (R) 的流动 (即过程 5), 及在红外光和热的微扰下, CB (R) 中电子向 CB (A) 中的流动 (即过程 6)^[16-17]。

2.3.1 金红石相含量对纳米 TiO₂ 光催化分解水制氢活性的影响机理

在纯 TiO₂ 作为光催化剂进行分解水制氢时, 由于 TiO₂ 表面 H₂ 逸出超电势的存在, 水的还原效率不高^[18], CB (A) 中大量光生电子过剩, 过程 5 极易发生^[19-21]。而金红石相的导带位置不足以把水还原成氢气, 富集的电子容易与光生空穴复合 (即过程 4), 导致混晶 TiO₂ 活性下降。所以 400 °C 焙烧

制备的纯锐钛矿相的 TiO_2 表现出最佳活性, 当焙烧温度升高, 金红石相的出现导致 TiO_2 的光催化分解水制氢活性迅速下降。

当焙烧温度从 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 金红石相的质量分数由 0 增加到 14.6%, 在 TiO_2 纳米粒子中为少量, 此时金红石相微晶被锐钛矿相微晶所包围, 过程 5 发生在每个金红石微晶与周围 5 倍以上锐钛矿微晶之间, 而它因红外光或热扰动导致的过程 6 的发生却受限于金红石微晶的含量。这导致金红石相导带中的电子密度很大, 加速了光生电子与空穴的复合, 导致整体活性下降。在含量较小时, 金红石相对 TiO_2 纳米粒子光催化分解水制氢活性的破坏作用随其含量增加而增加, 加上锐钛矿相含量减少及粒径增加造成活性位的减少, TiO_2 纳米粒子活性迅速下降。

对于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制备的 TiO_2 , 金红石相含量已达到 43.5%, 此时过程 5 发生量由于锐钛矿微晶的减少而大大下降, 过程 6 发生率大大增加, 这大大降低了金红石相的抑制作用, 所以尽管锐钛矿相含量减少, 且粒径增大, 但 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制备的 TiO_2 的活性高于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制备的 TiO_2 , 达到纯锐钛矿相 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制备的 TiO_2 的 38.2%。当金红石相含量超过 50% 时, 过程 6 发生率超过过程 5, 从总量上光生电子由 CB (R) 流向 CB (A), 使水还原制氢反应得到促进, 因此 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制备 TiO_2 锐钛矿相含量仅为 8.1%, 其产氢速率达到纯锐钛矿相 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制备的 TiO_2 的 22.2%。

2.3.2 Pt 沉积对不同金红石相含量纳米 TiO_2 光催化分解水制氢活性的影响机理

当 Pt 被负载到 TiO_2 纳米粒子表面后, CB (A) 中光生电子即时流向 Pt 颗粒并在其表面与水发生反应, 从而保持较小的电子密度, 抑制了过程 5 而促进了过程 6; 并且, 由于金红石相的吸收带边为 410 nm , 高压汞灯在 410 nm 左右的发射峰也可以被金红石相吸收, 从而增加了 CB (R) 中的光生电子密度, 促进过程 6 的发生。于是在焙烧温度较低, 金红石相含量较少时, H_2 产率随金红石相含量增加而增加。但当焙烧温度进一步升高增加时, 其金红石相的促进作用会逐渐被过程 5 的增加、活性位的减少及粒径的增大而削弱, 进而造成 TiO_2 纳米粒子活性的下降。

3 结 论

实验用溶胶-凝胶法在不同温度下焙烧制备了纳米 TiO_2 , 随着焙烧温度的增加, 金红石相含量和

纳米 TiO_2 的粒径逐渐增加。对它们光催化分解水制氢的活性研究结果如下。

(1) 未负载 Pt 时, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 纯锐钛矿相 TiO_2 表现出最佳活性。随着金红石相含量的增加, 纳米 TiO_2 的活性出现了两次快速下降。

(2) 负载 Pt 以后, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制备的金红石相质量分数为 9.7% 的纳米 TiO_2 表现出最佳活性, 达到 $40.35\text{ mmol}/(\text{gcat} \cdot \text{h})$ 。 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制得的 TiO_2 活性也明显高于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制得的纯锐钛矿相纳米 TiO_2 。

(3) 造成这两种现象的原因可能是: 随着金红石相含量的增加, 锐钛矿相导带中光生电子流向金红石相导带的过程和金红石相导带中的光生电子在红外光或热微扰下进入锐钛矿相导带的过程之间的影响发生强弱转换, 从而影响混晶纳米 TiO_2 的光催化分解水制氢活性; Pt 负载由于对后者的促进作用而促使金红石相含量较小的混晶纳米 TiO_2 的光催化分解水制氢活性超过了纯锐钛矿相。

参 考 文 献

- [1] Cassaignon S, Koelsch M, Jolivet J P. From TiCl_3 to TiO_2 nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68: 695-700.
- [2] Suresh C, Biju V, Mukundan P, et al. Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor[J]. *Polyhedron*, 1998, 17(18): 3131-3135.
- [3] Ha P S, Youn H J, Jung H S, et al. Anatase-rutile transition of precipitated titanium oxide with alcohol rinsing[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 223: 16-20.
- [4] Reidy D J, Holmes J D, Morris M A. The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO_2 and doped- TiO_2 [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26: 1527-1534.
- [5] Ahn J P, Park J K, Kim G. Effect of compact density on phase transition kinetics from anatase phase to rutile phase during sintering of ultrafine titania powder compacts[J]. *NanoStructured Materials*, 1998, 10(6): 1087-1096.
- [6] Bakardjieva S, Šubrt J, Štengl V, et al. Photoactivity of anatase-rutile TiO_2 nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 58: 193-202.
- [7] Ohno T, Tokieda K, Higashida S, et al. Synergism between rutile and anatase TiO_2 particles in photocatalytic oxidation of naphthalene[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 244: 383-391.
- [8] Wu C, Yue Y, Deng X, et al. Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations[J]. *Catalysis Today*, 2004, 93-95: 863-869.
- [9] Jongsomjit B, Wongsalee T, Prasertdam P. Study of cobalt dispersion on titania consisting various rutile: anatase ratios[J].

(下转第 1482 页)

3 结 论

(1) 水喷淋密度和空气流速对蒸发式冷凝器性能均有重要影响, 适宜传热的水喷淋密度为 $0.05 \sim 0.065 \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$, 适宜的风速为 $2.6 \sim 3.4 \text{ m/s}$ 。

(2) 实验结果表明, 弹形管和扭曲管比圆管的传热系数分别高 $9.2\% \sim 19.0\%$ 和 $18.0\% \sim 33.1\%$, 总能耗分别低 $2.6\% \sim 4.9\%$ 和高 $2.6\% \sim 4.9\%$, 综合性能比分别高 $11.1\% \sim 23.0\%$ 和 $16.7\% \sim 23.7\%$ 。

(3) 工业应用结果表明, 异形管蒸发式冷凝器比风冷式冷凝器的体积减小可达 39.6% , 总功耗减小 50% 以上; 比水冷式冷凝器配冷却塔的总体积减小可达 24% , 风机功耗减小 $8\% \sim 26\%$, 水泵功耗减小 80% 以上, 节水率 $31\% \sim 52\%$; 起到了良好的节能节水效果, 水电总费用节约达 40% 以上。

参 考 文 献

- [1] ASHRAE. ASHRAE Handbook of System & Equipment [M]. Atlanta: ASHRAE, 1995
- [2] 蒋翔. 蒸发式冷凝器管外流体流动与传热传质性能及机理的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2006.
- [3] 李志清, 马万昌, 张强, 等. ZL 型高效蒸发式冷凝器在冻结工程中的应用 [J]. 建井技术, 2000, 21 (6): 35-38.
- [4] Manske K A, Reindl D T, Klein S A. Evaporative condenser control in industrial refrigeration systems [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2001, 21(7): 676-691.
- [5] 张建一, 秘文涛. 氨制冷装置用蒸发式冷凝器的实际能耗研究 [J]. 制冷学报, 2007, 28 (5): 36-39.
- [6] Hajidavalloo E. Application of evaporative cooling on the condenser of window air conditioner [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2007, 27(1): 1-7.
- [7] Hwang, Radermacher Y, Kopko R. An experimental evaluation of a residential sized evaporatively cooled condenser [J]. *Int. J. of Refrigeration*, 2001, 24(5): 238-249.
- [8] Abbasi A, Bahar L. Application of neural network for the modeling and control of evaporative condenser cooling load [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2005, 25(17-18): 3176-3186.
- [9] Bilal A Q, Syed M Z. A comprehensive design and rating study of evaporative coolers and condensers. Part I. Performance evaluation [J]. *Int. Journal of Refrigeration*, 2006, 29(4): 645-658.
- [10] Ertunca H M, Hosoz M. Artificial neural network analysis of a refrigeration system with an evaporative condenser [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2006, 26(5-6): 627-635.
- [11] 唐伟杰, 张旭. 蒸发式冷凝器的换热模型与解析解 [J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2005, 33 (7): 942-946.
- [12] 王铁军. 喷淋蒸发翅管式冷凝器传热传质研究 [J]. 低温与超导, 2007, 34 (4): 299-302.
- [13] Michalis G V, Andronikos E F, Georgios T K, et al. Incorporated evaporative condenser [J]. *Applied Thermal Eng.*, 2007, 27(5-6): 823-828.
- [14] Bilal A Q, Syed M Z. A comprehensive design and rating study of evaporative coolers and condensers. Part I. Performance evaluation [J]. *Int. J. of Refrigeration*, 2006, 29 (4): 645-658.
- [15] 朱冬生, 蒋翔. 弹形管蒸发式冷换设备: 中国, ZL 200520054429.5 [P]. 2006.
- [16] 朱冬生, 蒋翔. 交变曲面波纹管型蒸发式冷凝器: 中国, ZL 02227886.9 [P]. 2003.
- [10] Zhao L, Han M, Lian J. Photocatalytic activity of TiO_2 films with mixed anatase and rutile structures prepared by pulsed laser deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 3394-3398.
- [11] 吴越. 催化化学 (增补重印) [M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1382.
- [12] Abe R, Sayama K, Domen K, et al. A new type of water splitting system composed of two different TiO_2 photocatalysts (anatase, rutile) and a IO_3^-/I^- shuttle redox mediator [J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 344: 339-344.
- [13] Luo H, Takata T, Lee Y, et al. Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping with bromine and chlorine [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16: 846-850.
- [14] Riegel G, Bolton J R. Photocatalytic efficiency variability in TiO_2 particles [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 4215-4224.
- [15] Ohno T, Sarukawa K, Tolieda K, et al. Morphology of a TiO_2 photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 203: 82-86.
- [16] 姜勇, 张平, 刘祖武. 高活性多孔纳米 TiO_2 的制备及协同光催化作用机理的探讨 [J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22 (4): 584-587.
- [17] Emeline A V, Smirnova L G, Kuzmin G N, et al. Spectral dependence of quantum yields in gas-solid heterogeneous photosystems Influence of anatase/rutile content on the photostimulated adsorption of dioxygen and dihydrogen on titania [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148: 97-102.
- [18] 张金龙, 陈锋, 何斌. 光催化 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2004: 20.
- [19] Bojinova A, Kralchevska R, Poullos L, et al. Anatase/rutile TiO_2 composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II in slurry [J]. *Material Chemistry and Physics*, 2007, 106: 187-192.
- [20] Miyagi T, Kamei M, Mitsuhashi T, et al. Charge separation at the rutile/anatase interface: a dominant factor of photocatalytic activity [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 390: 399-402.
- [21] Kavahara T, Ozawa T, Iwasaki M, et al. Photocatalytic activity of rutile-anatase coupled TiO_2 particles prepared by a dissolution-precipitation method [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 267: 377-381.

(上接第 1476 页)

Materials Chemistry and Physics, 2005, 92: 572-577.