

文章编号: 1001-3555(2007)06-0585-05

# DECP 在纳米 $\text{TiO}_2$ 上气-固相光催化的 FT-IR 和 GC-MS 研究

张建宏, 郭楠, 习海玲

(防化研究院, 北京, 102205)

关键词: 气-固相光催化; 二氧化钛; 氯磷酸二乙酯(DECP); FT-IR; GC-MS

中图分类号: O643.32

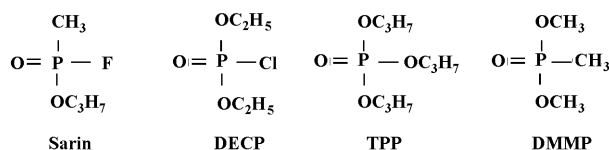
文献标识码: A

沙林(Sarin, 甲氟膦酸异丙酯)是一种剧毒的神经性毒剂<sup>[1,2]</sup>, 曾是广泛使用的化学战剂之一. 为应对削减化学武器的新技术要求和日益严峻的反恐形势, 发展新型的化学毒剂消除方法已经成为研究的热点. 传统消毒剂中通常含有强氧化剂、强碱、活性氯等成份, 有时还需使用有机溶剂和表面活性剂, 这些成分具有较强的腐蚀性, 对环境也会造成污染, 而且只能将毒剂转化为低毒的产物, 无法将其彻底分解<sup>[1]</sup>. 光化学方法由于反应条件温和、对环境无污染、反应彻底等特点而备受重视. 已有的研究表明, 光催化反应能把各种有毒、有害化学物质降解至无毒, 甚至能将其彻底氧化成对环境无害的矿化产物<sup>[3-5]</sup>. 鉴于光催化方法具有“环境友好”的特性, 欧美政府和军方对光催化方法应用于有机磷化合物的消除研究给予了大力的支持<sup>[6-13]</sup>.

由于化学毒剂的剧毒特性, 所以多数情况下, 只能采用与其结构类似的低毒化学物质进行研究. 有机磷酸酯类化合物的化学结构与含磷毒剂比较接近, 因而常被用做化学毒剂的模拟剂. 例如 Segal 等<sup>[6]</sup>曾用无定型氧化锰(AMO)为催化剂, 研究了辐射光波长、温度对 DMMP(Dimethyl Methylphosphonate)气-固相光催化反应的影响, 发现 DMMP 可最终降解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PO}_4$ .  $\text{TiO}_2$  也有类似的作用, 若增加模拟剂的复杂程度,  $\text{TiO}_2$  光催化剂依然有效<sup>[8]</sup>. 影响反应效率的重要因素有光源的种类与强度、反应的气氛、pH 值、氧化剂的种类(如:  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、Fenton 试剂、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )等. 有些文献还应用氢同位素( $^2\text{H}$ )和氧同位素( $^{18}\text{O}$ )对反映历程进行了研究, 捕捉到反应初始阶段的几种降解产物. 其它一些有

机磷化合物的光催化氧化消除也有报道<sup>[9-13]</sup>, 如 TMP(Trimethyl Phosphate)、TPP(Tripropyl Phosphate)、DEPA(Diethyl Phosphoramidate).

DECP(Diethyl Chlorophosphite)是一种农药中间体, 与 DMMP、TPP 等化合物相比, 其结构与沙林更为接近(Scheme 1), 被称为“氯沙林”, 而其毒性也不高, 适于进行实验研究. 目前, 在光催化研究方面, 以 DECP 为目标的研究工作鲜有报道. 本文通过傅利叶变换红外光谱(FT-IR)和气相色谱-质谱联用(GC-MS)研究了 DECP 气体在纳米  $\text{TiO}_2$  (P25)上的光催化反应过程, 希望借此了解沙林蒸气的光催化降解机理.



Scheme 1 Structures of Sarin, DECP, TPP and DMMP

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与材料

实验仪器: FT-IR(NEXUS-670, Nicolet Instrument Co.), GC-MS(HP6890 GC-5973BMSD, Hewlett-Packard Co.), 紫外灯(254 nm/8W Philips Co.), 电子天平( $d=0.0001$  g, 北京 Sartorius 仪器有限公司), 气体注射器(10 mL, Agilent Technologies Inc.), 石英反应池(自制).

化学试剂与实验材料:  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa Co.), DECP(99%, Arch Chemicals Inc.),  $\text{O}_2$  (99.99%, 大连特种气体产业公司).

收稿日期: 2007-07-26; 修回日期: 2007-10-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20473113)

作者简介: 张建宏, 男, 39岁, 博士研究生, 高级工程师; Tel: 010-66758450; E-mail: zjh1225-cn@sina.com

## 1.2 实验装置与方法

1.2.1 光催化反应—FT-IR 监测装置 气-固相光催化实验装置如图 1 所示. 反应池为  $\phi 30 \times 150$  mm 的密闭石英管, 两端为  $\text{CaF}_2$  光窗. 紫外灯管 (254 nm/8W Philips Co.) 与反应池平行, 通过 FT-IR (NEXUS-670, Nicolet Instrument Co.) 实时监测反应池中气体的红外吸收光谱.

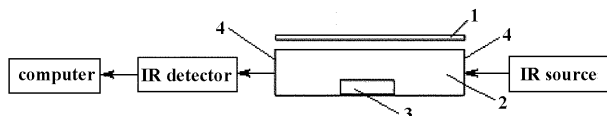


图 1 气-固相光催化反应装置示意图

Fig. 1 Gas-solid phase photochemical reactor

1-UV lamp 2-quartz room 3-catalyst 4- $\text{CaF}_2$  windows

1.2.2 实验方法 称取 50 mg  $\text{TiO}_2$  均匀平铺在半圆柱形样品池中, 移入石英反应室, 通入高纯  $\text{O}_2$  吹扫 30 min; 用气体注射器抽取 20 mL DECP 蒸气 (浓度约 8 mg/L) 注入反应室, 再将反应室移入 FT-IR 光谱仪检测室; 打开紫外灯, 并连续监测反应室内气体的 IR 光谱.

在反应的不同阶段用气体取样器抽取反应室中的气体样品, 通过 GC-MS 检测反应产物. GC-MS 分析条件: 采用 HP-5MS 毛细管色谱柱, 初始柱温为  $50^\circ\text{C}$ , 保持 1 min, 以  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率程序升温至  $200^\circ\text{C}$  并保持 10 min, 以 EI (70 eV) 全程扫描模式对产物进行识别.

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析结果

紫外光照射前后反应器中气相的 IR 谱发生了明显的变化 (如图 2 所示). 紫外光照射前, 在  $970 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 、 $2500 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 、 $3600 \sim 3800\text{ cm}^{-1}$  有 3 组强吸收峰, 分别归属于 DECP 的 P-O-R ( $1069\text{ cm}^{-1}$ ) 吸收、C-H 伸缩振动 ( $2992$ 、 $2976$  和  $2902\text{ cm}^{-1}$ ) 和弯曲振动 ( $1398$ 、 $1252$  和  $1406\text{ cm}^{-1}$ ) 吸收, 而  $3670\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收可能与 DECP 所含杂质的 P-OH 有关. 当 254 nm 紫外光照射 180 min 后, DECP 原有的这些吸收峰接近完全消失, 但在  $1100 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 、 $1600 \sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 、 $2050 \sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 、 $2900 \sim 3150\text{ cm}^{-1}$ 、 $3550 \sim 3900\text{ cm}^{-1}$  出现多组新的吸收峰. 这表明 DECP 蒸气经过 180 min 的光催化反应后被降解.

为了了解上述过程的细节, 图 3 和图 4 给出了

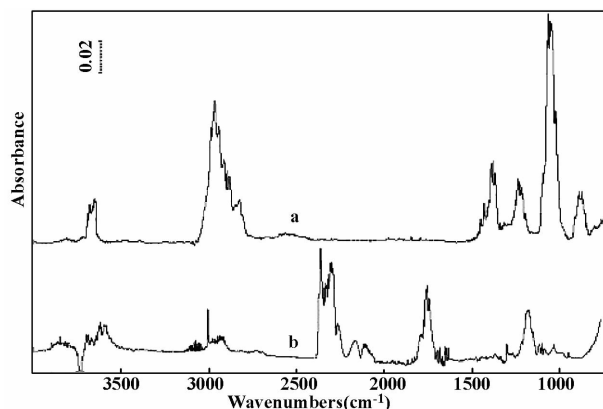


图 2 反应前后的气体 IR 谱对照图

a-0 min; b-180 min.

Fig. 2 The variations in IR spectra of the gas in the reactor 气相红外光谱随时间的变化. 可以看出, 随着反应时间的延长, DECP 的 C-H 吸收带逐渐降低 (图 3), 标志着 DECP 被逐渐分解;  $1069\text{ cm}^{-1}$  附近的 P-O-R 吸收峰在降低的同时发生蓝移至  $1187\text{ cm}^{-1}$  (如图 2), 说明 P-O- $\text{CH}_2\text{CH}_3$  的 P-O 键断裂并有新的含磷化合物形成.

值得注意的是, 在反应过程中,  $\text{CO}_2$  ( $2370\text{ cm}^{-1}$ ) 和 CO ( $2170\text{ cm}^{-1}$ ) 的吸收峰逐渐增强 (如图 4-a). 而羰基 ( $>\text{C}=\text{O}$ ,  $1759\text{ cm}^{-1}$ ) 的吸收峰经历了由弱到强, 再由强转弱的过程 (如图 4-b). 同时观察到, 在  $2700 \sim 2800\text{ cm}^{-1}$  区域产生了醛基 ( $-\text{CH}=\text{O}$ ) 的特征吸收峰, 且变化趋势与羰基一致. 这说明, 在反应中生成了醛类化合物, 并被进一步催化降解. 经 GC-MS 检测证实, 该产物为乙醛. 体系中 DECP 较多时, 乙醛的产生量大于消耗量. 其 IR 吸收在增强; 当反应进行到 50 ~ 70 min 时, DECP 逐渐消失, 乙醛的降解反应占主导, 其 IR 吸收强度随之减弱.

此外, 还观察到  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3550 \sim 3750\text{ cm}^{-1}$ ) 的吸收峰有明显变化. 但由于  $\text{H}_2\text{O}$  既是光催化反应的产物, 又可与空穴生成  $\cdot\text{OH}$ , 再参与其它化合物的光催化反应, 致使其浓度变化规律性不强, IR 吸收强度时高时低. 从图 2-b 还能看出, 在  $3000\text{ cm}^{-1}$  附近产生了  $\text{CH}_4$  独特的簇状 IR 吸收峰, 但吸收强度很小. GC-MS 检测结果也证实, 气相产物中有  $\text{CH}_4$ .

将 DECP、 $\text{CO}_2$ 、CO、 $>\text{C}=\text{O}$  的 IR 特征吸收强度变化进行对比 (如图 5), 可以看出, 随着 DECP 的减少,  $\text{CO}_2$  和 CO 在不断增加.  $>\text{C}=\text{O}$  在反应初期迅速增加, 70 min 后又逐渐减少.

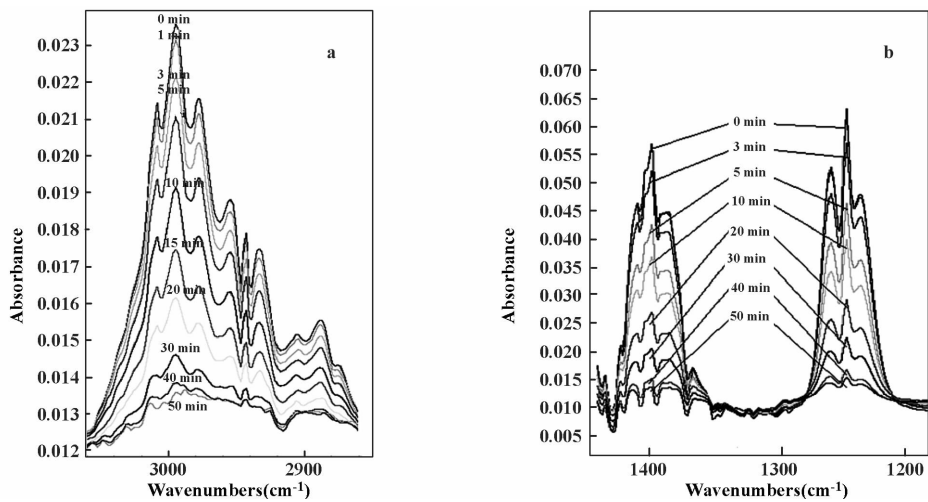


图 3 DECP 的 IR 谱变化图

Fig. 3 The variations in IR spectra of the DECP during photocatalytic reaction

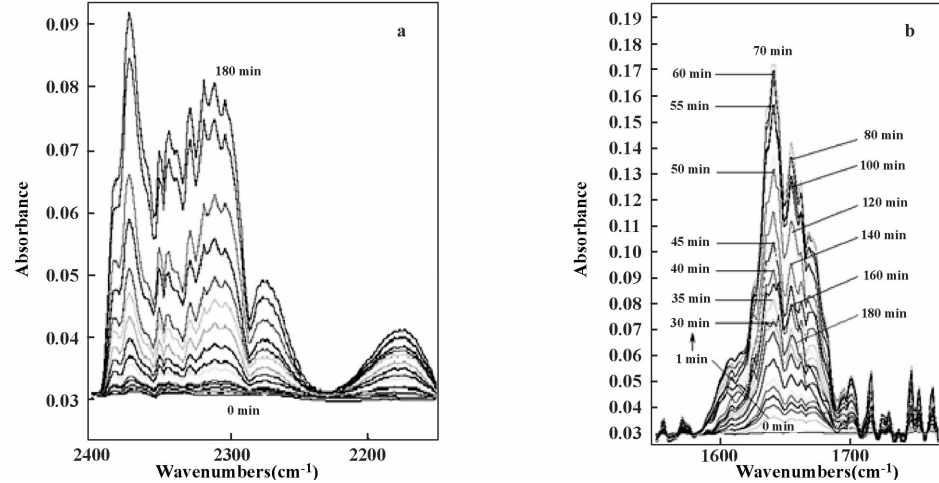


图 4 DECP 降解产物的 IR 谱

Fig. 4 The variation in IR spectra of the products during photocatalytic reaction

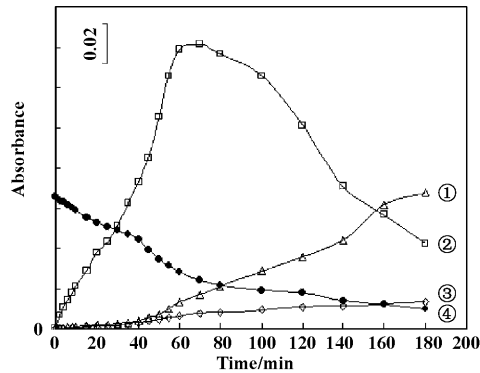


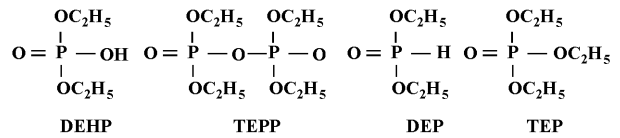
图 5 DECP 及降解产物的 IR 吸收强度随反应时间的变化

Fig. 5 The variations in IR spectra of DECP and products distribution with time

- ①—△— CO<sub>2</sub>(2 370 cm<sup>-1</sup>)    ②—□— >C=O(1 759cm<sup>-1</sup>)
- ③—◇— CO(2 170 cm<sup>-1</sup>)    ④—●—DECP(2 992 cm<sup>-1</sup>)

2.2 GC-MS 分析结果

气体样品经 GC-MS 分析,发现 DECP 降解反应的主要气体产物有: HCl、乙醇、乙醛( $m/e$ : 15, 29, 44)、DEHP( Diethyl hydroxyphosphonate,  $m/e$ : 28, 65, 81, 109, 138, 154)、以及少量的 TEP(Triethyl phosphite,  $m/e$ : 28, 45, 81, 99, 109, 127, 155, 182)、TEPP( Tetraethyl pyrophosphate,  $m/e$ : 28, 45, 81, 99, 127, 161, 179, 207, 235, 263, 290)、甲烷和微量的 DEP( Diethyl phosphite,  $m/e$ : 28, 45, 65, 83, 93, 111, 123, 137)等。



Scheme 2 Structures of DEHP, TEPP, DEP and TEP

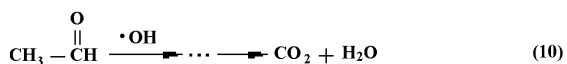
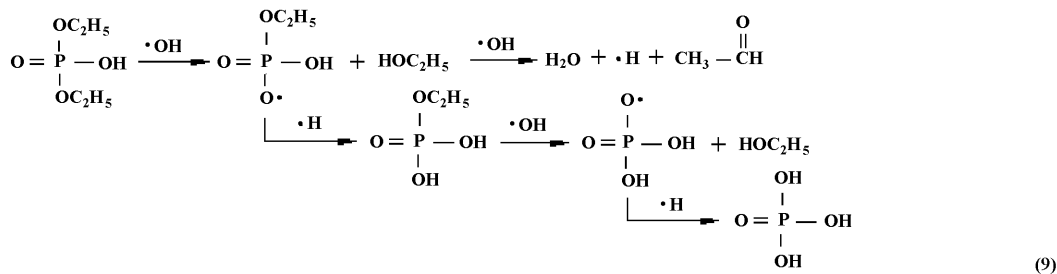
## 2.3 反应机理

2.3.1 光催化反应的引发  $\text{TiO}_2$  在 254 nm 紫外光的照射下, 价带电子被激发到导带, 产生电子-空穴对(式 1)<sup>[14]</sup>. 吸附在  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{O}_2$  可以捕获光生电子, 形成过氧离子(式 2), 阻止电子与空穴的复合<sup>[15]</sup>. 光生空穴是光催化反应最重要的活性物种, 能夺取催化剂表面羟基或吸附态水分子电子, 生成具有很强化学反应活性的  $\cdot\text{OH}$ (式 3), 也能直接与有机物发生氧化还原反应, 此外氢离子也是一种良好的电子捕获剂<sup>[5]</sup>(式 4).



研究已经表明, DEHP 是 DECP 降解过程中的重要中间产物, 它的产生有两种途径: DECP 中的 Cl 原子可能被  $\text{TiO}_2$  的表面羟基取代, 或者被  $\cdot\text{OH}$  取代(式 5)

$\text{TiO}_2$  被紫外光激发以后, 光生电子迁移到催化剂表面, 进攻 DEHP 中的正电中心 P 原子(式 6),

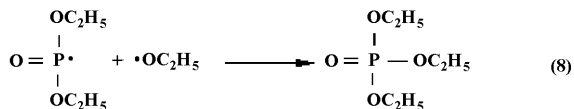
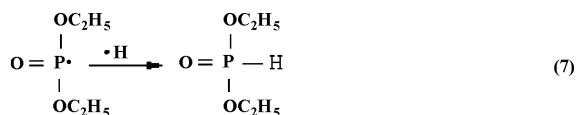
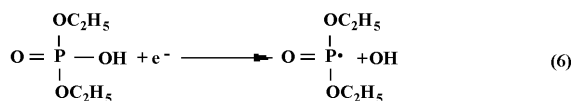
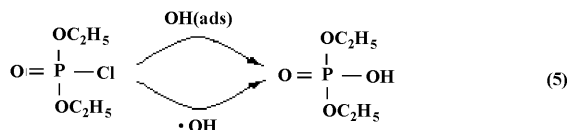


2.3.2 链终止反应 当自由基相遇时就会发生耦合, 导致自由基湮灭, 使链式反应终止, 从而形成各种反应产物. 研究表明, 一些气态有机物在光催化反应中会产生  $\text{CO}$ <sup>[14, 16~18]</sup>, 但到目前为止, 关于  $\text{CO}$  的产生机理还没有形成统一的认识. 根据上述机理可知, 在纳米  $\text{TiO}_2$  表面, 通过光催化反应, 能够将 DECP 逐步降解. 光生电子、光生空穴以及由其衍生的一系列自由基是气-固相光催化反应的活性基团. DECP 通过光催化反应的最终产物分别是  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  等. 由于  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的挥发性较差, 在气体样品中未检测出.

## 3 结 论

通过以纳米  $\text{TiO}_2$  为催化剂的气-固相光催化反

形成的磷自由基与  $\cdot\text{H}$ (式 7)或  $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ (式 8)耦合, 从而使自由基湮灭, 这可能是生成 DEP 和 TEP 的主要原因; 而光生空穴和  $\cdot\text{OH}$  则进攻负电中心 O 原子, 并通过链式反应生成其它自由基(式 9), 其中, 有机官能团逐步转化为醇、醛、酸, 最终彻底被氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ (式 10).



应, DECP 能够被有效降解, 直至转化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HCl}$  等无机小分子产物; 在光生电子-空穴对的作用下, 反应经历了多种自由基的转化和演变过程, 通过自由基链式反应使 DECP 逐步被彻底分解, 主要中间产物包括乙醇、乙醛、氯化氢、甲烷、DEHP、DEP、TEP、TEPP 等.

通过本文的研究可以预见: 化学结构与 DECP 类似的沙林毒气, 能够通过气-固相光催化方法进行消毒, 反应过程中产生的  $\text{HF}$  和  $\text{CO}$  具有一定毒性, 而其它中间产物和最终产物的毒性均不高.

致谢: 感谢福州大学光催化研究所付贤智教授、王绪绪教授、刘平教授的指导与帮助.

## 参考文献:

- [1] Yang Y C, Baker J A, Ward J R. *Chem. Rev.* [J], 1992, **92**: 1 729 ~ 1 743

- [2] Menter F M, Rourk M J. *Langmuir*. [J], 1999, **15**: 309 ~ 313
- [3] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. C* [J], 2000, **1**: 1 ~ 21
- [4] a. Thompson T L, J-Yates J T. *Chem. Rev.* [J], 2006, **106**: 4 428 ~ 4 453  
 b. Guan Chen(管臣), Xi Hai-ling(习海玲), Zhao Jin-cai(赵进才), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(2), 162 ~ 167  
 c. Yin Zhong-huan(尹忠环), Li Yue-xiang(李越湘), Peng Shao-qin(彭绍琴), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(2): 153 ~ 161  
 d. Zhang Xiao-jie(张晓杰), Chu Guo-hai(储国海), Li Shu-ben(李树本), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(4): 362 ~ 364  
 e. Zhang Xiao-jie(张晓杰), Chu Guo-hai(储国海), Li Shu-ben(李树本), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(3): 239 ~ 244
- [5] Sato S, Ueda K, Kawasaki Y, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2002, **106**: 9 054 ~ 9 058
- [6] Segal S R, Suib S T, Tang X, *et al.* *Chem. Mater.* [J], 1999, **11**: 1 687 ~ 1 695
- [7] Obee T N, Satyapal S. *J. Photochem. Photobiol. A* [J], 1998, **118**: 45 ~ 51
- [8] Oh Y C, Bao Y, Jenks W S. *J. Photochem. Photobiol. A* [J], 2003, **161**: 69 ~ 77
- [9] Rusu C N, Jr-Yates, J T. *J. Phys. Chem. B* [J], 2000, **104**: 12 292 ~ 12 298
- [10] Rusu C N, Jr-Yates J T. *J. Phys. Chem. B* [J], 2000, **104**: 12 299 ~ 12 305
- [11] Panayotov D A, Kondratyuk P, Jr-Yates, J T. *Langmuir* [J], 2004, **20**: 3 674 ~ 3 678
- [12] Panayotov D A, Paul D K, Jr-Yates J T. *J. Phys. Chem. B* [J], 2003, **107**: 10 571 ~ 10 575
- [13] Vorontsov A V, Lion C, Savinev E N, *et al.* *J. Catalysis* [J], 2003, **220**: 414 ~ 423
- [14] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, *et al.* *Chem. Rev.* [J], 1995, **95**: 69 ~ 96
- [15] Hu Chun(胡 春), Wang Yi-zhong(王怡中), Tang Hong-xiao(汤鸿霄). *Chin. Adv. Environ. Sci.* (环境科学进展) [J], 1995, **3**(1): 55 ~ 64
- [16] Li Gong-hu(李功虎), Ma Hu-lan(马胡兰), An Wei-zhu(安纬珠). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2000, **14**(1): 33 ~ 36
- [17] Wang Kuo-hua, Jehng Jih-mirn, Hsieh Yung-hsu, *et al.* *J. Hazard. Mater.* [J], 2002, **B90**: 63 ~ 75
- [18] Einaga H, Futamura S, Ibusuki J. *Appl. Catal. B* [J], 2002, **38**(3): 215 ~ 225

## FT-IR and GC-MS Study on the Gas Solid Phase Photocatalysis of DECP over Nano-TiO<sub>2</sub>

ZHANG Jian-hong, GUO Nan, XI Hai-ling

(The Academy of Chemical Defence, Beijing 102205, China)

**Abstract:** FT-IR spectroscopy online was used to investigate DECP(Diethyl chlorophosphite) degraded by photocatalytic oxidation on nano-TiO<sub>2</sub>(P25). GC-MS spectrograph was used to analyze the products. It is possible to predict the mechanism of gas-solid phase photocatalytic degradation of DECP. The reaction may be take place by follow pathway: electron-hole couple was produced in illuminated TiO<sub>2</sub> by UV irradiated, and the couple evoke reactions with DECP, H<sub>2</sub>O, -OH to produce various radicals. DECP can be degraded to inorganic compounds by the chain-reaction of radicals. The products include CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, HCl, et al. The chain-reaction will be terminated when radicals vanish, and the intermediates were produced, such as methane, alcohol, ethanal, DEHP(Diethyl hydroxyphosphonate), DEP(Diethyl phosphate), TEP(Triethyl phosphate), et al.

**Key words:** Gas-solid phase photocatalysis; Titanium dioxide; Diethyl chlorophosphite(DECP);

FT-IR; GC-MS

# 光催化分解水制氢研究新进展

李秋叶<sup>1,2</sup>, 吕功煊\*

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**关键词:** 光催化; 制氢; 染料敏化; 固溶体**中图分类号:** O643.32**文献标识码:** A

众所周知化石燃料储量有限, 而经济的高速发展带来的能源的快速消耗最终会使这些有限的资源消耗殆尽. 人们期望通过提高替代能源, 包括生物质能、风能和太阳能在内的可再生能源在整个能源结构中的比例, 缓解这种危机和压力. 实际上, 只要我们能够利用辐射到地球表面上太阳能的一小部分, 就可以满足我们目前的能源消耗.

用太阳能从水中制氢是最吸引人的一条太阳能利用与储存路线. 我们的地球 3/4 的区域被水覆盖, 其中蕴藏着丰富的氢源. 氢能以其清洁、无污染、热值高且贮存和运输方便而被视为最理想的替代能源, 同时氢气又是现代化学工业最基础的原料. 1972 年 Fujishima 和 Honda<sup>[1a]</sup> 首次报道了可在以  $\text{TiO}_2$  为光阳极的光电化学电池中, 用紫外光照射光阳极使水分解为  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$ , 这是具有“里程碑”意义的一个重要发现, 这预示着人们能利用廉价的太阳能通过半导体催化使水分解从而获得清洁的氢燃料. 近年来, 光电催化分解水、多相光催化分解水, 新型光催化剂和光催化效率的研究都取得了显著的进步<sup>[1b, c, 2, 3]</sup>. 我们重点讨论了近几年来光催化制氢的研究进展, 包括钽酸盐和钙钛矿结构的复合氧化物在紫外光下光催化分解水制氢, 具有  $d^0$ ,  $d^{10}$  电子构型的氮氧化物和固溶体催化剂、以及染料敏化光催化剂在可见光下光催化制氢的新进展.

## 1 光催化分解水制氢

### 1.1 光催化完全分解水制氢 (overall water splitting)

热力学上, 完全分解水反应是一个上坡反应, 需要较大的吉布斯自由能 ( $\Delta G^0 = 238 \text{ kJ/mol}$ ). 要

使水完全分解, 就要求半导体的导带电位比氢电极电位  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$  稍负 (0V vs NHE at pH 0), 而价带电位则应比氧电极电位  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$  稍正 (1.23 V vs NHE) (如图 1 所示). 理论上半导体禁带宽度应该大于 1.23 eV 就能进行光解水, 对应的光波长大约为 1 000 nm, 在近红外区, 似乎可以利用太阳光谱中的全部光能光催化分解水. 但是, 由于在光催化剂和水分子之间存在液界电势, 所以电子在转移的过程中存在一定的势垒; 在分解水的同时也存在着氧气和氢气化合为水的逆反应, 所以这就要求半导体的禁带宽度更大一些, 最合适的禁带宽度为 1.8 eV. 光生电子-空穴的分离过程与复合过程是相竞争的, 如何降低电子-空穴对的复合几率呢? 由于缺陷位是光生载流子的复合中心, 提高结晶度可以减少缺陷位的密度, 从而降低光生载流子的复合几率, 提高光催化的活性. 在半导体的表面担载贵金属 (Pt, Ru, Rh, Pd, 等) 或者金属氧化物 ( $\text{NiO}$ ,  $\text{RuO}_2$ ) 也可提高水分解的效率. 担载贵金属不仅能够降低反应的过电位, 还能够作为电子陷阱提高电荷的分离效率, 同时它还作为析氢的反应活性位.

### 1.2 紫外光下光催化分解水制氢

最早出现的光催化全分解水反应是在紫外光下进行的, 光催化剂主要是  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ . 在 1980s 的下半叶, 开始出现了一些具有特殊形态的其它光催化剂, 如: 层状的  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  和  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , 具有隧道结构的  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  等<sup>[4~6]</sup>. 作为层状复合氧化物的代表,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  的研究引人关注, 它具有两种不同的层空间 (层 I 和层 II) 交错形成的二维结构, 大部分负

收稿日期: 2007-10-10; 修回日期: 2007-10-12.

作者简介: 李秋叶, 女, 生于 1980 年, 博士生.

\* 通讯联系人: Tel: 0931-4968178, E-mail: gxlu@lzb.ac.cn.