

新型二氧化钛基建筑材料研究与应用

郭森, 吴忠标, 赵伟荣*

浙江大学环境工程系, 杭州 310027

* 联系人, E-mail: weirong@mail.hz.zj.cn

2008-07-31 收稿, 2008-12-14 接受

国家高技术研究发展计划(编号: 2007AA061402)、国家科技支撑计划(编号: 2006BAJ02A08)、杭州市科技发展计划(编号: 20061133B27)和高等学校博士点科研基金(编号: 20070335197)资助项目

摘要 二氧化钛具有良好的光学性质, 20 世纪初开始应用于颜料和遮光剂. 1972 年, 研究者发现了二氧化钛的光催化性质, 其应用领域拓展至空气净化及灭菌领域. 此后, 研究者将二氧化钛与建材结合, 开发出新型的功能建材, 包括功能陶瓷、玻璃、水泥等. 该二氧化钛基建材广泛应用于空气净化、灭菌、自洁净、防雾、装饰以及建筑降温等领域. 二氧化钛基建材可兼具建筑及其他功能, 有广阔的应用前景. 综述了二氧化钛基建材研究及应用的进展, 提出了今后研究应以提高其稳定性、光活性等方面为主.

关键词
二氧化钛
建材
光催化
光致亲水

二氧化钛具有无毒、稳定的化学性质, 且折射系数高($n = 2.7$), 是一种目前应用广泛的建筑材料. 二氧化钛作为建材的应用可追溯至 20 世纪. 1910 年^[1]二氧化钛取代氧化铅成为主要的颜料和遮光剂.

1972 年, Fujishima 等人^[2]研究发现, 以二氧化钛为催化剂可在紫外光的作用下将水分解为氢气和氧气. 此后二氧化钛的光催化作用被深入研究, 光催化灭菌、光致亲水等性能相继被发现. 这些发现大大拓展了二氧化钛的应用范围. 1977 年, Frank 等人^[3]首次将二氧化钛的光催化作用应用于环境净化, 去除水中的 CN^- . 1985 年 Matsunaga 等人^[4]发现光照下二氧化钛可有效杀灭嗜酸乳杆菌、酿酒酵母、大肠埃希氏菌等细菌, 开拓了二氧化钛在消毒灭菌领域的应用范围. 1997 年, Wang 等人^[5]发现经紫外光照射后, 二氧化钛表面具有超亲水性, 二氧化钛开始应用于防雾、自洁净材料的制造.

近年来, 研究者开始将二氧化钛混合于建材体相或负载于建材表面, 开发新型二氧化钛基功能建材. 二氧化钛的加入使建材具备空气净化^[6]、消毒灭菌^[7]、自洁净^[8]、防雾^[9]等功能, 并可应用于建筑物降温系统. 由于二氧化钛独特的光学性能, 该类建材还具有装饰的作用. 目前已有多种新型材料投入实际应用, 其应用范

围主要分为外墙材料^[10](如涂料、瓷砖、玻璃、塑料、铝合金面板等), 内墙家具材料^[11](如百叶窗、墙纸、涂料、瓷砖等), 以及交通建筑材料^[12](隔音墙、隧道壁、地砖、交通标志、路灯等). 在二氧化钛基建材的实际应用中, 考虑到二氧化钛的光活性与其尺寸密切相关, 一般采用二氧化钛的纳米颗粒或纳米薄膜.

尽管二氧化钛建材已经有所应用, 但目前仍主要处于实验室研究阶段, 其推广过程中需不断提高稳定性和光活性.

1 二氧化钛基空气净化建材

随着社会的发展, 人们在室内活动的时间越来越长, 室内空气质量成为普遍关注的问题. 室内空气污染可引起多种疾病, 这些疾病被称为病态建筑症候群^[1]. 室内空气污染具有污染物种类多^[13]、浓度低(多数污染物的浓度在百万分之或十亿分之数量级^[14])、难收集等特点. 如何有效去除低浓度污染物是室内空气污染的治理中的一个难点. 针对室内空气的特点, 研究者开发了吸附、植物净化、光催化等治理技术.

研究发现, 二氧化钛光催化反应可去除多种有机污染物, 包括烃类^[15]、醛类^[16]、卤化物^[17]、含氮有机物^[18]、含硫有机物等^[19], 此外氮氧化物等无机污染

物^[20,21]也可被去除。同时,二氧化钛在低浓度污染物的去除方面优势明显^[22~25]。这些特点使二氧化钛在光催化领域优势明显,并在空气净化器中有所应用,全球二氧化钛光催化市场上的公司已超过2000家^[26]。

针对室内空气污染,基于二氧化钛光催化作用的新型空气净化功能建材也开始逐步应用。这些材料一般是将具有光催化性能的二氧化钛与传统建材相结合而成,近年来发展迅速,许多已经实现了产业化生产。比如二氧化钛基的玻璃^[27,28]、陶瓷^[29]、涂料^[30]、壁纸^[31]以及混凝土^[32]等。Maggos等人^[33]在密闭停车空间内对二氧化钛基空气净化光催化涂料的性能进行了测试,发现NO和NO₂的去除率分别达到19%和20%;Salthammer等人^[30]在1 m³的环境舱中测试二氧化钛基内墙涂料(P2)对甲醛的降解性能,发现采用P2后出口浓度可由1.2 mg/m³降至0.4 mg/m³。

除应用于室内密闭空间外,二氧化钛基空气净化建材还可用于室外空气质量控制,以降低建筑周边环境污染物的浓度。由于室外的光线强度要远大于室内,该类以光为能量的净化材料的性能在室外更加优异。室外用二氧化钛基空气净化建材主要有二氧化钛基混凝土^[34]、涂料^[35]及其他涂覆材料^[36]。这些建材主要用于外墙建筑及装饰、道路建设等方面。据Cassar^[26]的报道,1999年竣工的位于意大利莫尔塔拉的学校,2000年竣工的位于法国尚贝里的音乐城,以及2003年竣工的位于意大利罗马的教堂,在建设过程中均采用了一种含有TiO₂的白色水泥(BiancoTX Millennium);在30 m³的环境舱中对二氧化钛基水泥降解NO的性能进行了测试,发现初始浓度为200 ppb的NO在8 h后被完全去除。

二氧化钛基建材在空气净化的过程中可利用自然光源,而不需其他能量输入,成为一种无动力空气净化系统,并且其表面直接与大气接触,增加了其空气净化的便利性。二氧化钛基建材的净化作用长效、持久,是一种经济有效的空气净化手段。

2 二氧化钛基消毒杀菌建材

传染性疾病多由细菌、病毒、真菌等微生物传播,消毒灭菌的技术开发与人类健康密切相关。传统的消毒方法主要有高温灭菌、紫外线消毒等。近期研究发现,二氧化钛具有较强的消毒杀菌能力,甚至可杀灭癌细胞^[37],并且二氧化钛是一种无毒无害的材料,在某些特定场合更加适用。

二氧化钛光催化技术用于消毒杀菌可追溯至1985年,Matsuyama等人^[4]首次将二氧化钛光催化反应应用于灭菌,研究了二氧化钛对嗜酸乳杆菌、酿酒酵母、大肠埃希氏菌的灭除作用。自此之后,人们开始尝试将二氧化钛与建材相结合,以达到消毒灭菌的作用。1995年,抗菌瓷砖开始大规模生产,这种瓷砖依靠表面负载的二氧化钛产生光催化作用维持其消毒杀菌能力,已应用于一些对细菌类指标要求严格的地点,比如医院手术室的地板、墙面等。近年来,二氧化钛基消毒杀菌建材发展迅速,其中抗菌陶瓷占据了大部分市场份额。Fujishima等人^[38]的研究发现,应用抗菌建材1 h后,不仅墙面上几乎检测不到目标菌落的存在,环境空气中的菌落数也明显下降。

二氧化钛基消毒杀菌建材的应用前景十分广阔,但仍存在着一些制约因素影响其性能的发挥。比如典型的室内环境中,激发紫外线活性的紫外线强度较低,大约在纳瓦每平方厘米的数量级上,二氧化钛基消毒杀菌建材并不能达到理想的效果。为提高二氧化钛基消毒杀菌建材的性能,研究者进行了系统研究,发现金属掺杂的方法最为有效。Thiel等人^[39]采用溶胶凝胶的方法制备了银掺杂的二氧化钛,发现当银掺杂的摩尔分数为0.72%时,其抗菌性能最好。Sunada等人^[40]通过浸渍法制备了铜掺杂的二氧化钛薄膜,发现经过1 μW/cm²的紫外线照射4 h后,大肠埃希氏菌的去除率可达50%。在室内条件下,二氧化钛基消毒杀菌建材尚不能完全取代紫外消毒等传统灭菌手段。

室外条件下二氧化钛基消毒杀菌建材则优势明显,室外的紫外线强度较高,可使二氧化钛基消毒杀菌建材维持较强的杀菌性能;同时杀菌后残余的微生物肌体可经光催化作用完全降解或被自然降水冲洗干净^[41],从而保持表面清洁,使二氧化钛基消毒杀菌建材获得稳定的性能。

3 二氧化钛基自洁净建材

众多二氧化钛基功能建材中,基于二氧化钛光致亲水作用^[5]的自洁净建材应用最为广泛。光致亲水作用是指光照后二氧化钛可形成超亲水性表面,在此表面上可形成均一的水膜。在此水膜的作用下,建材表面的污渍可较容易地被水冲洗干净,从而维持表面洁净。在室外情况下,污渍可经自然降水冲刷干净,实现自洁净的功能。此外,沉积在二氧化钛表面的有机

污染物还可经二氧化钛的光催化作用降解去除。

二氧化钛基自洁净建材包括自洁净玻璃、陶瓷、纤维、金属、塑料等, 这些材料广泛应用于外墙材料^[42]、交通隔音板、窗帘、大门、阳台、浴室等。其中自洁净的外墙装饰材料在二氧化钛基自洁净建材中占据了最大的市场份额。据Fujishima等人^[43]报道, 截至2003年, 自洁净瓷砖已在超过5000座建筑物上有所应用, 其中位于东京商业区的丸之内大厦最为著名。

二氧化钛基自洁净玻璃是应用最为广泛的自洁净建材。尽管二氧化钛具有较高的折射系数, 但二氧化钛基自洁净玻璃可以保持普通玻璃的透光性, 这使其可以在一定程度上代替传统玻璃。2005年建成的Chubu国际机场中, 采用了20000 m²新型的自洁净建材^[43]。根据Bai^[44]的报道, 我国新建的国家音乐厅也使用了自洁净玻璃。

4 其他二氧化钛基功能建材

此外, 还有一些其他种类的二氧化钛基功能建材, 比如:

(1) 二氧化钛基防雾建材: 雾滴一般形成于接触角大于20°^[45,46]的表面上。而二氧化钛基防雾建材由于二氧化钛的光致亲水作用可形成超亲水性表面, 在此表面上亲水角接近0°, 也就是说在该类建材的表面上不能形成雾滴。防雾玻璃是一种典型的防雾建材, 通常用于浴室的镜子和机动车的后视镜中。

(2) 二氧化钛基装饰建材: 纳米二氧化钛具有随角异色的光学性质, 即从不同的角度观察, 可以看到不同的颜色。利用这种现象, 将二氧化钛颗粒与铝、云母等颜料相混合, 可获得二氧化钛基装饰建材。该类材料主要用于各类车辆的面漆, 已成为车辆装饰的一种趋势。

(3) 二氧化钛基建筑降温建材: 光照条件下, 二氧化钛基建材的表面可形成超亲水面, 在此表面上可形成均匀的水薄膜。利用这一特性Hashimoto等人^[47]开发了一种新型的建筑降温系统。该系统在建筑物表面喷水, 通过水膜蒸发使建筑物降温, 二氧化钛基建材表面的水膜厚度可低至0.1 mm, 大大节省了用水量。研究证明, 在盛夏时节应用该系统, 建筑物的窗户温降在15℃左右, 深色瓷砖表面的温降可达40~50℃, 电力消耗大幅降低。

5 二氧化钛基功能建材应用中的问题

二氧化钛基功能建材具有良好的应用前景, 为

进一步推广该类建材, 需在以下3个方面深入研究。

首先, 二氧化钛的添加必然对建材的性能(强度、硬度、老化时间等)产生影响, 其作用机理尚需深入研究。此外, 紫外光照下, 具有光催化活性的二氧化钛易分解建材中的有机成分, 对建材的耐久性能产生不利影响。

其次, 二氧化钛基建材对复合污染物的去除性能尚需进一步研究。环境空气中污染物种类较多, 可能对二氧化钛基建材的性能产生不利影响。Zhang等人^[48]采用商业二氧化钛P25降解含有甲苯和苯混合物的气体, 发现甲苯对苯的去除影响较大, 而苯对甲苯的去除影响较小。Ao等人^[49-51]发现NO的存在可促进BTEX(苯、甲苯、二甲苯、乙苯)的光催化降解, 但NO的光催化转化率却因NO₂、BTEX及SO₂的存在而降低。

最后, 需开发一种经济可行的再生技术。二氧化钛表面沉积的反应物、中间产物^[52-55]及最终产物^[56]均有可能造成其失活, 二氧化钛基建材光催化性能的再生尤为重要。热处理^[57]、湿空气冲洗^[58]、臭氧冲洗^[59]、碱溶液清洗^[56]等方法均可实现二氧化钛的再生。但考虑到经济成本及操作便利性, 实际应用中除用水清洗外, 还没有更加适用再生方法。

6 展望

二氧化钛基功能建材的开发和使用为人们的生活提供了便利, 其规模应用是未来的趋势, 在其发展过程中还应重点注意以下几个问题。

(1) 提高二氧化钛基功能建材活性。应从提高二氧化钛光催化活性和拓展二氧化钛光响应范围两个方面入手。一般对二氧化钛的改性多采用离子掺杂^[60]、离子注入^[61]、复合半导体^[62]、贵金属沉积^[63]、光敏化^[64]等方法来降低其光生电子空穴的复合几率或拓展其光响应范围。近来研究者发现二氧化钛的性能与其形貌关系密切, 并且制备了性能优异的二氧化钛一维结构^[65]、纳米球结构^[66]、纳米花结构等^[67]。总体而言, 提高二氧化钛的活性及拓展其光响应范围在二氧化钛基功能建材大规模应用中起着重要作用。

(2) 提高二氧化钛基功能建材稳定性。在相应光照条件下二氧化钛的表面会形成羟基自由基。羟基自由基的形成是光催化、光致亲水过程中重要的环节, 然而羟基自由基同时可对建材内的某些成分造成损害或者加快材料的老化过程, 如何提高建材的稳定

性也是二氧化钛基功能建材应用中的一个重要问题。

此外,二氧化钛基功能建材在日常生活中已有所应用,但消费者往往不能很好地判断其性能,为该建材制定相应的标准显得非常重要^[48],一些组织机构已开始在此方面努力。比如针对光催化材料的净化性能,日本的工业标准委员会已制定了一系列

检测标准,比如空气净化性能(JIS R 1701)、抗菌性能(JIS R 1702)、自洁净性能(JIS R 1703)、污水净化性能(JIS R 1704)、防雾性能(JIS R 1705)的测试标准等。我国最近也颁布了空气净化涂覆材料的工业标准(JC/T 1074-2008),随着二氧化钛基功能建材的发展,国际性的标准将会在今后的将来颁布。

参考文献

- 1 Carp O, Huisman C L, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog Solid State Chem*, 2004, 32(1-2): 33—177 [\[DOI\]](#)
- 2 Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 37—38
- 3 Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *Phys Chem*, 1977, 81: 1484—1488
- 4 Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, et al. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiol Lett*, 1985, 29: 211—214 [\[DOI\]](#)
- 5 Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 1997, 388: 431—432 [\[DOI\]](#)
- 6 Poon C S, Cheung E. NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials. *Constr Build Mater*, 2007, 21(8): 1746—1753 [\[DOI\]](#)
- 7 Jun T S, Kang G M, Wi S Y. Paint composition for antibiosis and VOCs removal. KR Patent, KR2001100052-A, 2001-11-14
- 8 Shang G, Zhou J, Zhao F, et al. Sunlight controlled self cleaning glass and its producing method. CN Patent, CN1944310-A, 2007-04-11
- 9 Wang H, Wang J, Yang F. Antifogging self-cleaning glass and preparation method. CN Patent, CN1872758-A, 2006-12-06
- 10 Lackhoff M, Prieto X, Nestle N, et al. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement—influence of semiconductor type and cement ageing. *Appl Catal B*, 2003, 43(3): 205—216 [\[DOI\]](#)
- 11 Berto A M. Ceramic tiles: Above and beyond traditional applications. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(2-3): 1607—1613 [\[DOI\]](#)
- 12 Lee J H. Environmental construction materials fixing titanium dioxide decomposing nitrogen oxide (NO_x). KR Patent, KR2002058946-A, 2002-06-12
- 13 Qian K, Zhang Y P, Little J C, et al. Dimensionless correlations to predict VOC emissions from dry building materials. *Atmos Environ*, 2007, 41(2): 352—359 [\[DOI\]](#)
- 14 Zabiegala B. Organic compounds in indoor environments. *Pol J Environ Stud*, 2006, 15(3): 383—393
- 15 吴忠标, 顾卓良, 赵伟荣, 等. 纳米 TiO₂ 的溶剂热制备及光催化降解气相苯. *科学通报*, 2007, 52(13): 1595—1600
- 16 Dechakiatkrai C, Chen J, Lynam C, et al. Photocatalytic oxidation of methanol using titanium dioxide/single-walled carbon nanotube composite. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(5): 407—411 [\[DOI\]](#)
- 17 Hung W C, Fu S H, Tseng J J, et al. Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped TiO₂ prepared by the sol-gel method. *Chemosphere*, 2007, 66(11): 2142—2151 [\[DOI\]](#)
- 18 Alberici R M, Canela M C, Eberlin M N, et al. Catalyst deactivation in the gas phase destruction of nitrogen-containing organic compounds using TiO₂/UV-VIS. *Appl Catal B*, 2001, 30(3-4): 389—397 [\[DOI\]](#)
- 19 Portela R, Sanchez B, Coronado J M. Photocatalytic oxidation of H₂S on TiO₂ and TiO₂-ZrO₂ thin films. *J Adv Oxid Tech*, 2007, 10(2): 375—380
- 20 Dong Y C, Bai Z P, Liu R H, et al. Decomposition of indoor ammonia with TiO₂-loaded cotton woven fabrics prepared by different textile finishing methods. *Atmos Environ*, 2007, 41(15): 3182—3192 [\[DOI\]](#)
- 21 Wang H Q, Wu Z B, Zhao W R, et al. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO₂ loading on woven glass fabric. *Chemosphere*, 2007, 66(1): 185—190 [\[DOI\]](#)
- 22 Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for water treatment. *Chem Rev*, 1993, 93(2): 671—698 [\[DOI\]](#)
- 23 Ao C H, Lee S C. Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level. *Appl Catal B*, 2003, 44(3): 191—205 [\[DOI\]](#)
- 24 Zhang Y P, Yang R, Zhao R Y. A model for analyzing the performance of photocatalytic air cleaner in removing volatile organic compounds. *Atmos Environ*, 2003, 37(24): 3395—3399 [\[DOI\]](#)
- 25 Yang R, Zhang Y P, Zhao R Y. An improved model for analyzing the performance of photocatalytic oxidation reactors in removing volatile organic compounds and its application. *J Air Waste Manage*, 2004, 54(12): 1516—1524
- 26 Cassar L. Photocatalysis of cementitious materials: Clean buildings and clean air. *MrS Bull*, 2004, 29(5): 328—331
- 27 Sopyan I, Murasawa S, Hashimoto K, et al. Highly efficient TiO₂ film photocatalyst - degradation of gaseous acetaldehyde. *Chem Lett*, 1994, (4): 723—726
- 28 Mellott N P, Durucan C, Pantano C G, et al. Commercial and laboratory prepared titanium dioxide thin films for self-cleaning glasses: Photocatalytic performance and chemical durability. *Thin Solid Films*, 2006, 502(1-2): 112—120 [\[DOI\]](#)
- 29 Liu C X, Nakano K, Obuchi E, et al. Photocatalytic decomposition of formaldehyde using titania coated lime tile. *J Adv Oxid Tech*, 2007, 10(1): 11—16
- 30 Salhammer T, Fuhrmann F. Photocatalytic surface reactions on indoor wall paint. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(18): 6573—6578 [\[DOI\]](#)
- 31 Taoda H, Fukaya M, Watanabe E, et al. VOC decomposition by photocatalytic wall paper. *Mater Sci Forum*, 2006, (510-511): 22—25

- 32 Dos S V, Kondo M M. TiO_2 immobilization onto concrete: Chloroform and phenol photodegradation. *Quim Nova*, 2006, 29(2): 251—255
- 33 Maggos T, Bartzis J G, Liakou M, et al. Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO_2 -containing paint: A real scale study. *J Hazard Mater*, 2007, 146: 668—673[DOI]
- 34 Cassar L, Pepe C. Hydraulic binder and cement compositions containing photocatalyst particles. US Patent, US6409821B1, 2002-06-25
- 35 Maggos T, Bartzis J G, Leva P, et al. Application of photocatalytic technology for NO_x removal. *Appl Phys A-Mater*, 2007, 89(1): 81—84[DOI]
- 36 Rachel A, Subrahmanyam M, Boule P. Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO_2 in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids. *Appl Catal B*, 2002, 37(4): 301—308[DOI]
- 37 Seo J W, Chung H, Kim M Y, et al. Development of water-soluble single-crystalline TiO_2 nanoparticles for photocatalytic cancer-cell treatment. *Small*, 2007, 3(5): 850—853[DOI]
- 38 Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Tokyo: BKC, 1999
- 39 Thiel J, Pakstis L, Buzby S, et al. Antibacterial properties of silver-doped titania. *Small*, 2007, 3(5): 799—803[DOI]
- 40 Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K. Bactericidal activity of copper-deposited TiO_2 thin film under weak UV light illumination. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(20): 4785—4789[DOI]
- 41 Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K. Studies on photokilling of bacteria on TiO_2 thin film. *J Photoch Photobio A*, 2003, 156(1-3): 227—233[DOI]
- 42 Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Photogeneration of highly amphiphilic TiO_2 surfaces. *Adv Mater*, 1998, 10(2): 135—138[DOI]
- 43 Fujishima A, Zhang X T. Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches. *Cr Chim*, 2006, 9(5-6): 750—760[DOI]
- 44 Bai C L. Ascent of nanoscience in China. *Science*, 2005, 309(5731): 61—63[DOI]
- 45 Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photoch Photobio C*, 2000, 1(1): 1—21[DOI]
- 46 Paz Y, Luo Z, Rabenberg L, et al. Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass. *J Mater Res*, 1995, 10: 2842—2848[DOI]
- 47 Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Jpn J Appl Phys*, 2005, 44(12): 8269—8285[DOI]
- 48 Zhang Y P, Yang R, Xu Q J, et al. Characteristics of photocatalytic oxidation of toluene, benzene, and their mixture. *J Air Waste Manage*, 2007, 57(1): 94—101
- 49 Ao C H, Lee S C, Mak C L, et al. Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO_2 : Promotion versus inhibition effect of NO. *Appl Catal B*, 2003, 42(2): 119—129[DOI]
- 50 Ao C H, Lee S C, Yu J Z, et al. Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO_2 : Effects on the presences of NO, SO_2 and VOCs. *Appl Catal B*, 2004, 54(1): 41—50
- 51 Ao C H, Lee S C, Yu J C. Photocatalyst TiO_2 supported on glass fiber for indoor air purification: Effect of NO on the photodegradation of CO and NO_2 . *J Photoch Photobio A*, 2003, 156(1-3): 171—177[DOI]
- 52 Einaga H, Futamura S, Ibusuki T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: Comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO_2 catalyst. *Appl Catal B*, 2002, 38(3): 215—225[DOI]
- 53 Kim S B, Hwang H T, Hong S C. Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas-solid interface of a TiO_2 photocatalyst. *Chemosphere*, 2002, 48(4): 437—444[DOI]
- 54 Ameen M M, Raupp G B. Reversible catalyst deactivation in the photocatalytic oxidation of dilute-xylene in air. *J Catal*, 1999, 184(1): 112—122[DOI]
- 55 Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environ Sci Technol*, 1991, 25(9): 1522—1529[DOI]
- 56 Sun R D, Nakajima A, Watanabe T, et al. Decomposition of gas-phase octamethyltrisiloxane on TiO_2 thin film photocatalysts: Catalytic activity, deactivation, and regeneration. *J Photoch Photobio A*, 2003, 154(2-3): 203—209[DOI]
- 57 Piera E, Ayllon J A, Domenech X, et al. TiO_2 deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol. *Catal Today*, 2002, 76(2-4): 259—270[DOI]
- 58 Kozlov D V, Vorontsov A V, Smirniotis P G, et al. Gas-phase photocatalytic oxidation of diethyl sulfide over TiO_2 : Kinetic investigations and catalyst deactivation. *Appl Catal B*, 2003, 42(1): 77—87[DOI]
- 59 Wang W, Chiang L W, Ku Y. Decomposition of benzene in air streams by UV/ TiO_2 process. *J Hazard Mater*, 2003, 101(2): 133—146[DOI]
- 60 Wu Z B, Dong F, Zhao W R, et al. Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO_2 nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride. *J Hazard Mater*, 2008, 157: 57—63[DOI]
- 61 Batzill M, Morales E H, Diebold U, et al. Surface studies of nitrogen implanted TiO_2 . *Chem Phys*, 2007, 339(1-3): 36—43[DOI]
- 62 Miyauchi M. Visible light induced super-hydrophilicity on single crystalline TiO_2 nanoparticles and WO_3 layered thin films. *J Mater Chem*, 2008, 18(16): 1858—1864[DOI]
- 63 Page K, Palgrave R G, Parkin I P, et al. Titania and silver-titania composite films on glass-potent antimicrobial coatings. *J Mater Chem*, 2007, 17(1): 95—104[DOI]
- 64 Huijser A, Marek P L, Savenije T J, et al. Photosensitization of TiO_2 and SnO_2 by artificial self-assembling mimics of the natural chlorosomal bacteriochlorophylls. *J Phys Chem C*, 2007, 111(31): 11726—11733[DOI]
- 65 Dong F, Zhao W R, Wu Z B. Characterization and photocatalytic activities of C, N and S co-doped TiO_2 with 1D nanostructure prepared by the nano-confinement effect. *Nanotechnology*, 2008, 19(36): 5607
- 66 Kyrkou A, Kontos A I, Papavassiliou G, et al. Highly photoactive monodisperse titania hollow nanospheres. *J Adv Oxid Tech*, 2008, 11(2): 402—410
- 67 Huang J Q, Huang Z, Guo W, et al. Facile synthesis of titanate nanoflowers by a hydrothermal route. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(7): 2444—2446[DOI]