

光催化的辅助激发措施及其在环境治理中的应用*

易志刚^{1,2}, 徐晓玲², 周祚万²

(1 西南交通大学峨眉校区基础部, 峨眉 614202; 2 西南交通大学材料科学与工程学院材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

摘要 半导体光催化材料以其独特的光化学特性在环境治理领域显示出广阔的应用前景。介绍了光催化技术在环境治理中的应用及其存在的问题, 综述了超声波、电化学、微波、热能等辅助激发措施与光催化协同作用降解环境污染物的研究进展, 分析了产生协同效应的原理, 并展望了该领域未来的技术发展。

关键词 光催化 声-光催化 电-光催化 微波-光催化 热-光催化 环境治理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

The Assisted Excitations for Photocatalysis and Their Applications in Environment Treatments

YI Zhigang^{1,2}, XU Xiaoling², ZHOU Zuowan²

(1 Department of Basic Courses, Southwest Jiaotong University, Emei Campus, Emei 614202; 2 Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials of Ministry of Education, School of Material Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031)

Abstract Semiconductor photocatalytic materials with unique photochemical properties display a broad application prospects in the field of environmental treatment. The existing problems of photocatalysis in environment treatment in recent years are analyzed, and the research developments and applications respect to sono-photocatalysis, electro-photocatalysis, microwave-photocatalysis, thermo-photocatalysis are reviewed. The mechanisms of synergistic effects on the assisting-photocatalytic oxidations are analyzed, and the future prospects in photocatalysts are also discussed in this paper.

Key words photocatalysis, sono-photocatalysis, electro-photocatalysis, microwave-photocatalysis, thermo-photocatalysis, environment treatment

自 20 世纪 70 年代日本学者 Honda K 和 Fujishima A 发表了关于在 n-型半导体 TiO₂ 电极上光解水的论文^[1]以来, 多相光催化材料很快引起了人们的极大兴趣。随后, 加拿大科学家 Carey 等^[2]将纳米 TiO₂ 光催化技术应用于剧毒多氯联苯的降解研究, 揭开了光催化技术在环保领域应用的序幕。大量研究表明^[3-8], 半导体光催化材料受到一定波长的光照射时, 其价带上的电子被激发到导带, 产生电子-空穴对, 部分电子、空穴迁移到材料表面, 并与材料表面吸附的某些物质发生电荷俘获或转移反应, 形成 HO·、O₂⁻·、HO₂· 等具有高活性的自由基, 而且借助后者的高化学活性还可将有机污染物转化成 CO₂、H₂O、SO₄²⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻ 以及卤素离子等无机小分子物质。窄禁带光催化材料(如 CdS、CdSe、PbS、MoS₂、Cu₂O、α-Fe₂O₃ 等)的可见光吸收能力强, 但催化活性较低, 且易发生化学和光腐蚀, 在水中形成有害离子, 故不适合用于污染物降解; 宽禁带光催化材料(TiO₂、ZnO、Sr-TiO₃、ZnS)具有良好的光催化性能, 但只有在紫外光照射下

才能被激发, 且光生电子与空穴的复合率高, 光量子效率低, 使其在污染治理领域的应用受到很大限制。为此, 科研工作者对半导体材料进行了大量改性研究, 提出了诸如半导体复合、贵金属沉积、金属离子掺杂、非金属离子掺杂、染料敏化等技术措施, 使半导体材料的光催化性能得到了很大改善^[9]。除此之外, 研究还发现超声波、电化学、微波、热等可作为激活半导体材料的能量源, 与光照联合作用产生很好的协同效应, 有效提高半导体材料的催化活性。不同能量激发半导体产生催化活性或多种能量与光照协同作用激发半导体产生催化活性越来越成为高级氧化技术降解污染物的重要研究方向。

1 声-光协同催化

在超声波化学氧化或超声波分解反应过程中, 频率在 20~1000kHz 的超声波能在水溶液中产生超声空化效应, 微小的空化气泡在瞬间形成、崩破, 释放出大量的能量, 在空化

* 国家“十一五”863 计划(2009AA03Z427); 西南交通大学峨眉校区科技基金资助项目(20090131)

易志刚: 男, 1979 年生, 博士生, 讲师, 从事环境功能材料研究 周祚万: 通讯作者, 博士生导师, 教授 Tel: 028-87600454 E-mail: zwzhou@at-c.net

气泡周围形成 5000K、50MPa 的局部高温、高压环境,使水分解产生 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等高活性的自由基,提高对污染物的降解效率^[10]。另外,空化气泡内的极端高温还能使被俘获到的气泡内的分子发生热分解反应。C. Petrier 等^[11]利用超声波作用降解污染物的研究表明,挥发性和疏水性的物质主要靠高温热分解作用去除,而难挥发性和亲水性的物质主要靠自由基的氧化作用去除。因为超声波分解水产生高活性自由基的能力非常有限,单独使用超声波化学氧化很难完全降解有机污染物分子,甚至可能在反应过程中产生比原有污染物危害更大的中间产物^[12]。为了克服单独使用超声波化学降解污染物的不足,有研究者提出了利用超声波空化效应释放的能量作为半导体材料的能量源,激发半导体材料产生电子-空穴对,促使大量反应活性中心形成的方法,称为超声波催化^[13]。Jun Wang 等以 TiO_2 、 ZnO 等半导体材料作为催化剂,利用超声波作为能量源,对甲基橙^[14]、硝苯硫酯^[15]、刚果红^[16]、酸性品红^[17]、酸性红-B^[18,19]等多种污染物的降解进行了系统研究,结果表明,光催化处理色度较高、污染物浓度较大的废水时,紫外光的利用率低,导致污染物降解效率降低,而超声波能有效克服光催化的不足,对多种污染物有很好的降解效果。Jun Wang 等^[20]还利用超声波作为能量源,研究了不同晶型结构的 TiO_2 催化降解甲基橙的效果,与光催化效果相比,金红石型 TiO_2 表现出了比锐钛矿型 TiO_2 更好的催化效果。

为了克服光催化降解污染物时催化剂易团聚、降解产物难脱附、光能利用率低等不足,将超声波催化与光催化相结合的声-光协同催化越来越成为研究重点。N. L. Stock 等^[21]利用 640kHz 高频超声波和紫外光辐射,以 TiO_2 为催化剂来降解苯酚蓝染料,结果表明,一级反应速率常数 $K(\text{US} + \text{UV} + \text{TiO}_2)$ 比 $K(\text{US})$ 提高 76.3%,比 $K(\text{UV} + \text{TiO}_2)$ 提高约 2.3 倍,12h 后 $\text{UV} + \text{TiO}_2$ 、 US 、 $\text{US} + \text{UV} + \text{TiO}_2$ 对污染物的矿化程度分别为 35%、68%、80%。Y. C. Chen 等^[22]利用 450W 中压汞灯和 20kHz 声波发生器的联合作用降解苯酚,结果表明,US+UV 对苯酚的降解速率比单独使用 UV 的作用提高了 63%,比 US 提高了约 12.5 倍。J. Peller 等^[23]研究了 2,4-二氯苯氧基乙酸、2,4-二氯苯氧基丙酸的声-光协同催化降解过程,发现单独使用超声波分解难以实现完全矿化,4~5h 高频超声波反应后 TOC 降解率不足 50%;单独光催化容易产生毒性更强的中间产物 2,4-二氯酚;声、光同时作用时,可以使其迅速降解并完全矿化,且没有产生有毒的中间产物, TiO_2 的用量明显减少。Demetrios E. 等^[24]研究了活性黑-5 的声-光协同催化降解过程,发现活性黑-5 的初始质量浓度为 60mg/L,以 0.25mg/L TiO_2 作为催化剂时,在 UV(9W UVA)的照射下,60min 后染料可完全降解;在 US(80kHz, 135W)作用下,60min 后降解不到 10%;当 UV+US 同时作用时,降解速率明显快于单独作用时的速率。

超声波和光催化共同作用降解污染物能产生比超声波催化和光催化单独作用时更好的效果,表现出协同效应,其特点和优势主要归纳为^[25-30]:

(1) 超声波空化效应和光能激发同时作为能量源激发半导体材料产生的电子和空穴,使溶液中自由基的量得到增加。

(2) 超声波产生的冲击能加强溶液中反应物、生成物、自由基与催化剂之间的液-固传质速率;同时,空化气泡崩破对催化剂表面的冲刷作用有利于催化剂表面降解产物的脱附,使其保持更多的活性位参与反应。

(3) 超声波作用能使催化剂表面产生点蚀现象,同时,超声波还有利于纳米催化分散,增大催化剂的比表面积。

(4) 超声空化气泡的形成和崩破都在瞬间完成,会产生局部部位上的高温、高压环境,提高了化学反应的速率。

2 电-光协同催化

电化学反应因具有装置简单、易于控制等优点而在水污染治理领域得到广泛应用。电催化氧化是在电化学反应中加入合适的催化剂,以使电化学反应在污染治理方面的效率得到很大提高^[31]。电催化反应主要通过阳极反应直接降解有机物,或通过阳极反应产生 $\text{HO}\cdot$ 、 O_3 、 H_2O_2 等活性物质降解有机物,这种降解途径使有机物分解更加彻底,不易产生有毒有害的中间产物^[32]。但目前的研究表明,电催化所需的电极种类较少,还存在常用的石墨电极强度差、在电流密度较高时电极损耗大、电极氧化有机物能力差、电流效率低等明显不足;贵金属电极虽对难降解有机物有较好的效果,但价格昂贵,且易中毒而失去电催化活性。此外,传统电解反应装置的传质问题尚未得到很好解决,限制了电极反应的速率,也使得电催化效率低下^[33,34]。为了克服电催化氧化技术的不足,除加强对电极材料和电解装置的研究外^[35-37],将其作为辅助手段,与光催化技术联合使用,促进光催化效率的提高也成为目前研究的热点。

国外从 20 世纪 90 年代初便开始了光-电催化降解水中有机污染物的研究,Vinodgopal^[38-40]、Kim^[41]、Kesselman^[42]等先后采用溶胶-凝胶法在导电玻璃上制得电极,研究了光-电催化对 4-氯苯酚、甲酸、对苯二酚等的降解效果,结果表明,光-电协同催化反应的降解速率随 TiO_2 膜厚和偏压的增加而加快。Vinodgopal 等^[43]用 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合半导体薄膜作工作电极,处理溶液中的酸性橙-7(AO7)。当溶液中不停地通入氮气,在工作电极上加上正向偏压时,AO7 的质量浓度在 60min 内可从 50mg/L 降至近乎为 0mg/L;而不加正向偏压时,溶液中通入氧,在 150min 内 AO7 的质量浓度只能降低 10mg/L。Li 等^[44,45]制备了一系列用 TiO_2 改性的 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极,发现与未经改性的 $\beta\text{-PbO}_2$ 相比,改性后的电极晶粒更小,电极更致密、均匀,用于电-光催化降解染料时产生了明显的电-光协同效应。Qu 等^[46]设计了一种具有特殊形貌的电极,光-电催化降解酸性橙和 2,4-二氯酚时表现出了很高的光电催化活性;在用电化学氧化 2,4-二氯酚过程中发现存在苯酚等中间产物而在光-电协同催化降解过程中则没有检测到,说明污染物得到了迅速而彻底的降解。

采用电化学辅助的光催化反应能产生更好的光催化活性,提高污染物降解效率,其特点和优势主要归纳为:

(1)利用半导体覆盖的电极作为阳极,另设一惰性电极,在外加电场的作用下,捕获光激发半导体材料产生的高活性电子,有效分离光生电子和空穴。

(2)浸泡在电解液中的半导体微粒被光激活后会形成 Schottky 势垒的电场,使光生电子和空穴向相反的方向移动,实现分离,从而大大提高光量子效率^[47]。

3 微波-光协同催化

微波是指波长在 0.001~1m 即频率在 300MHz~300GHz 范围内的电磁波^[48]。对液体而言,微波仅对其中的极性分子起作用,使极性分子高速旋转碰撞而产生热效应,从而降低反应的活化能和分子的化学键强度^[49];对固体而言,许多铁磁性物质和过渡金属及其化合物、活性炭等对微波有很强的吸收能力,由于其表面的不均匀性,微波辐射会使其表面产生许多“热点”。这些“热点”处的能量比其它部位高得多,常作为诱导化学反应的催化剂^[50]。

通常所说的微波催化氧化技术(MCAO)^[51]是指将微波技术应用于湿式催化氧化技术中,克服湿式催化氧化技术的一些缺点。众多学者认为微波诱导催化反应的基本原理是将高强度短脉冲微波辐射聚集到固体催化剂表面上,使某些表面点位选择性地被快速加热至很高温度,激发其催化活性。

近年来,微波协助光催化的相关研究也越来越多,Hori-koshi 等^[52]研究了微波作用下纳米 TiO₂ 在紫外光照射下对苯酚的降解作用,发现在微波作用下,可将苯酚去除率从 10% 提高到 50%。以纯 TiO₂ 和 Pt/TiO₂ 为催化剂,分别考察了微波辅助下对对氯苯酚的降解情况^[53],发现有微波辅助比无微波辅助时水体中存在的 HO· 数量大幅增加,120min 后总有机碳(TOC)明显低于无微波辅助的,微波辅助提高了光催化剂对目标降解物的降解效率。另外,对罗丹明 B^[54]、羟基化合物和羰基化合物^[55]、对氯苯酚^[56]等有机物降解的系统研究均发现微波和紫外光具有很好的协同作用,微波辅助下 TiO₂ 对环境中的多种有害物质能产生更好的降解效果。Ai 等^[57]利用微波辅助光催化降解对氯酚的结果表明,在紫外光和微波同时作用时,Cl⁻ 迅速从对氯酚分子的苯环上断裂,反应 120min 后,溶液中 Cl⁻ 质量浓度达 7.95mg/L,对氯酚降解率为 82.85%;而无微波存在时,在其它条件相同的情况下,反应 120min 后,溶液中 Cl⁻ 质量浓度为 3.79mg/L,对氯酚降解率仅为 38.76%。王静等^[58]以溴氨酸水溶液为处理对象,研究了以改性氧化铝为催化剂在微波辐射下降解有机染料溶液的可行性,初步结果表明,在微波作用下,改性氧化铝通过吸收微波能量,使吸附在催化剂表面的有机污染物迅速被氧化而降解,大大缩短了反应时间,提高了反应效率。

微波辅助光催化反应能产生明显的协同效应,提高光催化活性,其特点和优势主要归纳为^[53,59,60]。

(1)微波辐射产生的极化作用能促使催化剂表面产生更多不饱和键和悬空键,从而在能隙中形成更多的缺陷能级,降低电子-空穴的复合率,提高催化剂的光量子产率。

(2)微波辐射使表面羟基的振动能级更多地处于激发态,表面羟基得到活化,有利于生成 HO·,从而提高催化活性。

(3)微波作用有助于促进催化剂表面物质的脱附,使更多的活性点位参与反应。

4 热-光协同催化

付贤智等^[61]利用 Pt/TiO₂ 作催化剂,研究了苯的降解,结果表明,35℃ 时,紫外光照射下,Pt/TiO₂ 降解苯的转化率为 3.3%;120℃ 时,无光照条件下苯的转化率为 16.2%,紫外光照射下苯的转化率达到 52.3%,表明在热催化和光催化的共同作用下,催化效果提升明显。K. Nakano^[62]制备了 Pt-TiO₂/SiO₂,用于降解空气流中含有的 3×10⁻³ (体积分数)的乙醛,结果表明当紫外光源与催化剂之间的距离从 8mm (反应温度约为 370K) 变为 3mm (反应温度约为 420K) 时,乙醛的转化率有显著提高,接近 100%。导致这一结果的原因是乙醛在反应过程中积聚在催化剂上的炭前驱物在高温下煅烧产生了热催化作用。任成军等^[63]制备了 Ce-Mn 储氧材料,并在该储氧材料上分别负载光催化剂 TiO₂ 和贵金属 Pt 制备出 Pt-TiO₂/CeO₂-MnO₂ 复合催化剂。以光热催化降解气相苯评价了复合催化剂的活性,结果表明,Ce-Mn 储氧材料在 250℃ 下具有较好的储氧性能;复合催化剂对紫外及可见光的吸收较强;在 250℃ 下 Ce-Mn 储氧材料中的 Ce⁴⁺ 和 Mn⁴⁺ 分别被还原成 Ce³⁺ 和 Mn³⁺ 或 Mn²⁺ 并释放出晶格氧,从而促进了光催化和热催化反应的进行;1.6%Pt-40%TiO₂/CeO₂-MnO₂ 复合催化剂的活性较高,光热催化 10h 时苯降解率可达 94.5%。光-热协同作用明显提高了催化剂的氧化能力。

热作为辅助能源,对光催化反应能起到很好的协同作用,其特点和优势主要归纳为^[60,64]。

(1)升高温度加剧了半导体光催化材料微晶内的晶格热运动,从而提高了光生载流子的产率。

(2)改变温度可影响反应物和生成物在催化剂表面的吸附行为,升高温度可加速生成物在催化剂表面的脱附,使更多的活性中心能参与反应。

(3)光催化过程中引发的反应大多伴随着放热或吸热,改变温度会对光催化反应降解污染物产生重要的影响。

5 结语

综上所述,光催化材料因其独特的光化学活性,在环境治理和污染控制领域得到了广泛应用,但仍存在诸如光催化剂易团聚、光催化剂对太阳能的利用率低、光生量子产率低、催化剂与污染物及中间产物的吸附和脱附困难等不足。如何快速有效地激发半导体材料产生更多的活性中心,使其更有效地降解污染物将是光催化技术在污染治理领域亟待解决的问题。大量研究表明,超声波、电化学、微波、热等作为辅助激发手段用于光催化反应,能显著提高光催化降解有机污染物的能力。采用上述辅助手段后,光催化反应效率均有较大提高,能有效地将有机物完全转化为 H₂O、CO₂ 和无机

盐。但目前大多还只限于实验室研究,且不同能量源与光催化系统产生协同效应的原理还缺乏系统研究。对一些特殊污染物的一般降解过程缺乏系统归纳,反应动力学模型还比较少,对污染物的降解反应途径还停留在推测阶段。要使该类技术在污染治理领域得到工业化应用,还应加强协同机理的研究,协调不同能量源与光之间的最佳组合方式。同时,通过对半导体材料改性的研究,开发出多种能量激发方式均能表现出高效持久催化活性的环境净化材料。总之,多种能量辅助光催化不失为一种环境友好的组合型高级氧化技术,在污染治理领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- Fujishima A, Honda K. [J]. *Nature*, 1972, 238(53-58): 37
- Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1976, 16(3): 697
- Frank S N, Bard A J. [J]. *J Phys Chem*, 1977, 81(15): 1484
- Kamat P V. [J]. *Chem Rev*, 1993, 93(1): 267
- Hagfeldt A, Gratzel M. [J]. *Chem Rev*, 1995, 95(1): 49
- Noorjahan M, Durga Kumari V, Subrahmanyam M, et al. [J]. *Appl Catal B: Env*, 2004, 47(3): 209
- Ohno S, Sato D, Kon M, et al. [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 445(2): 207
- 申玉芳, 龙飞, 邹正光. [J]. *材料导报*, 2006, 20(6): 28
- 刘春燕. 纳米光催化及光催化环境净化材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008
- Thompson L H, Doraiswamy L K. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 1215
- Petrier C, Jiang Y, Lamy M F. [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(9): 1316
- Collin G Joseph, Gianluca Li Puma, Awang Bono, et al. [J]. *Ultrason Sonochem*, 2009(16): 83
- Kubo M, Fukuda H, Chua X J, et al. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46(3): 699
- Wang Jun, Ma Teng, Zhang Zhaohong, et al. [J]. *Desalination*, 2006, 195: 294
- Wang Jun, Ma Teng, Zhang Zhaohong, et al. [J]. *J Hazard Mater B*, 2006, 137: 972
- Wang Jun, Jiang Yuefeng, Zhang Zhaohong, et al. [J]. *Desalination*, 2007, 216: 196
- Wang Jun, Pan Zhijun, Zhang Zhaohong, et al. [J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 74: 525
- Wang Jun, Jiang Yuefeng, Zhang Zhaohong, et al. [J]. *Ultrason Sonochem*, 2007, 14: 545
- Wang Jun, Jiang Zhe, Zhang Zhaohong, et al. [J]. *Sep Purif Technol*, 2009, 67: 38
- Wang Jun, Guo Baodong, Zhang Xiangdong, et al. [J]. *Ultrason Sonochem*, 2005, 12: 331
- Stock N L, Peller J, Vinodgopal K, et al. [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(12): 1747
- Chen Y C, Smirniotis P. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 5958
- Peller J, Wiest O, Kamat P V. [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(9): 1926
- Demetrios E Kritikos, Nikolaos P Xekoukoulotakis, Eleftheria Psillakis, et al. [J]. *Water Res*, 2007, 41: 2236
- Ragaini V, Selli E, Bianchi C L, et al. [J]. *Ultrason Sonochem*, 2001, 8: 251
- Mrowetz M, Pirola C, Selli E. [J]. *Ultrason Sonochem*, 2003, 10(4-5): 247
- Gogate P R, Pandit A B. [J]. *Adv Environ Res*, 2004, 8(3-4): 553
- Gogate P R, Pandit A B. [J]. *AIChE J*, 2004, 50(5): 1051
- Shimizu N, Ogino C, Dadjour M F, et al. [J]. *Ultrason Sonochem*, 2007, 14(2): 184
- 王仪春, 陈建林, 程莹莹, 等. [J]. *工业水处理*, 2006, 26(5): 9
- Rodger J D, Bunce N J. [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 406
- Rajeshwar K, Ibanez J G, Swain G M. [J]. *J Appl Electrochem*, 1994, 24(11): 1077
- Sanroman M A, Pazos M, Ricart M T, et al. [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(3): 233
- 张腾云, 范洪波, 廖世军. [J]. *工业水处理*, 2009, 29(6): 1
- Lapkin A, Bozkaya B, Mays T, et al. [J]. *Catal Today*, 2003, 81(4): 611
- Wang A M, Qu J H, Liu H J, et al. [J]. *J Environ Sci*, 2006, 18(1): 17
- Andrade L S, Rocha-Filho R C, et al. [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 153(1-2): 252
- Vinodgopal K, Hotchandani S, Kamat P V. [J]. *Phys Chem*, 1993, 97(35): 9040
- Vinodgopal K, Stafford U, Gary K A, et al. [J]. *Phys Chem*, 1994, 98(27): 6797
- Vinodgopal K, Kamat P V. [J]. *Chemtechn*, 1996, 26(4): 18
- Kim D H, Anderson M A. [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(3): 479
- Kesselman, Lewis J M, Hoffmann N S, et al. [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(8): 2298
- Vinodgopal K, Kamat P V. [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(3): 841
- Li G T, Qu J H, et al. [J]. *Water Res*, 2006, 40: 213
- Li G T, Qu J H, Zhang X W, et al. [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 259: 238
- Qu J H, Zhao X. [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 4934
- 郝晓刚, 李一兵, 樊彩梅, 等. [J]. *化学通报*, 2003(5): 306
- Gan Q. [J]. *Waste Manag*, 2000, 20(8): 695
- 刘钟栋. 微波技术在食品工业中的应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 90

- prove fatigue and SCC resistance of offshore components and structures[C]// Proceedings of the 16th international offshore and polar engineering conference. San Francisco, California, USA, 2006;92
- 11 Zhou J Z, Liu H X, Yang C J, et al. Non-traditional forming process of sheet metal based on laser shock waves[J]. Key Eng Mater, 2007, 329: 637
 - 12 徐宏伟, 黄玉美, 李艳. 五轴联动激光淬火路径规划[J]. 机械科学与技术, 2008, 27(11): 1324
 - 13 刘鸿雁, 黄玉美, 高峰, 等. 多轴联动复合加工数控机床的创新开发[J]. 西安理工大学学报, 2008, 24(3): 273
 - 14 Wu B, Shin Y C. Laser pulse transmission through the water breakdown plasma in laser shock peening[J]. Appl Phys Lett, 2006, 88(4): 41116-1
 - 15 Zhang Y Z, Wang G A, Zhu J R, et al. Influence of air pressure on mechanical effect of laser plasma shock wave[J]. Chinese Phys, 2007, 16(9): 2752
 - 16 曹子文, 邹世坤, 张晓兵, 等. 水约束层在激光喷丸中的应用研究[J]. 应用激光, 2007, 27(6): 461
 - 17 Davi Neves, Anselmo Eduardo Diniz, Milton Sergio, et al. Efficiency of the laser texturing on the adhesion of the coated twist drills[J]. J Mater Proc Techn, 2006, 179: 139
 - 18 Luo X, Zhang Y K, Chen K M, et al. Microstructure morphology of austenitic stainless steel sheet by laser shock forming[C]// Proceedings of Japan-China International Conference on Mechatronics. Japan, Kanagawa, 2008: 343
 - 19 罗新民, 苑春智, 陈康敏, 等. 锰奥氏体不锈钢钢板激光冲击形变的表观与微结构分析[J]. 金属热处理, 2008, 33(10): 63
 - 20 郭乃国, 罗新民, 花银群. 激光冲击处理对金属微结构及其性能的影响[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 10
 - 21 郭琴. 铁镍合金激光冲击处理表面强化效应研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2006
 - 22 郭乃国. 激光冲击处理 40Cr 钢及其残余应力场数值模拟[D]. 镇江: 江苏大学, 2007
 - 23 Hu Y X, Gong C M, Yao Z Q, et al. Investigation on the non-homogeneity of residual stress field induced by laser shock peening[J]. Surf Coat Techn, 2009, 203(23): 3503
 - 24 Shivpuri Rajiv, Cheng X M, Mao Y N. Elasto-plastic pseudo-dynamic numerical model for the design of shot peening process parameters[J]. Mater Des, 2009, 30(8): 3112
 - 25 Chen H Q, Wang Y N, Kysar Jeffrey, et al. Study of anisotropic character induced by microscale laser shock peening on a single crystal aluminum[J]. J Appl Phys, 2007, 101(2): 24904-1
 - 26 Cheng G J, Shehadeh M A. Multi-scale dislocation dynamics analyses of laser shock peening in silicon single crystals[J]. Int J Plasticity, 2006, 22(12): 2171
 - 27 Wang Y N, Kysar Jeffrey, Yao W, et al. Analytical solution of anisotropic plastic deformation induced by micro-scale laser shock peening[J]. Mech Mater, 2008, 40(3): 100
 - 28 Grum Janez G, Zupancic Martin, Ocaña J L, et al. Laser shock processing as a method of decreasing fatigue of a die-casting die made of maraging steel[J]. Int J Microstruct Mater Properties, 2008, 3(2-3): 271
 - 29 Ma Z, Li Y H, Wang C. Investigation of laser shock peening on aero-engine compressor rotor blade[J]. Key Eng Mater, 2008, 373-374: 404
 - 30 Wielage Hanna, Vollertsen Frank. Investigations of forming behavior in laser shock forming[J]. Steel Res Int, 2009, 80(5): 323
 - 31 顾永玉, 张兴权, 史建国, 等. 激光冲击成形对表面光洁度的影响[J]. 激光技术, 2007, 31(6): 653
 - 32 顾永玉, 张兴权, 史建国, 等. 激光半模冲击成形中板料反向变形现象研究[J]. 激光技术, 2008, 32(1): 95
 - 33 张永康, 高立, 杨超君. 激光冲击 TA2 板料变形的理论分析和实验研究[J]. 中国激光, 2006, 33(9): 1282
 - 34 张兴权, 张永康, 周建忠, 等. 激光窄条喷丸成形的实验研究[J]. 中国激光, 2007, 34(10): 1446
 - 35 Ocaña J L, Morales M, Molpeceres C, et al. Short pulse laser microforming of thin metal sheets for MEMS manufacturing[J]. Appl Surf Sci, 2007, 254(4): 997
 - 36 Yang C J, Zhang Y K, et al. Effect of shot strip interval and shot times on laser shot peen-forming with repetition laser pulse[J]. Key Eng Mater, 2007, 353-358(Part 1): 199

(责任编辑 张 敏)

(上接第 10 页)

- 50 金钦汗. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999
- 51 尤鑫, 林于廉. [J]. 工业水处理, 2009, 29(5): 15
- 52 Horikoshi S, Hidaka H, Serpone N. [J]. Chem Phys Lett, 2003, 376(2-3): 475
- 53 Horikoshi S, Tokunaga A, Watanabe N, et al. [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2006, 177(3): 129
- 54 Horikoshi S, Hidaka H, Serpone N. [J]. Environ Sci Techn, 2002, 36(6): 1357
- 55 Satoshi Horikoshi, Masahiko Abe, Nick Serpone. [J]. Appl Cataly B: Environ, 2009(89): 284
- 56 Satoshi Horikoshi, Akihiro Matsubara, Sadatsugu Takayama, et al. [J]. Appl Cataly B: Environ, 2009(91): 362
- 57 Ai Z H, Yang P, Lu X H, et al. [J]. J Hazard Mater, 2005, 124(1-3): 147
- 58 王静, 池勇志, 房轶韵, 等. [J]. 天津城市建设学院学报, 2008, 14(3): 210
- 59 郑宜, 李旦振, 付贤智. [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(3): 443
- 60 吴楚龙, 柳松, 秦好丽. [J]. 化工进展, 2006, 25(5): 512
- 61 付贤智, 李旦振. [J]. 福州大学学报(自然科学版), 2001, 29(6): 104
- 62 Nakano K, Obuchi E, Nanri M. [J]. Chem Eng Res Des, 2004, 82(A2): 297
- 63 任成军, 邹涛, 等. [J]. 催化学报, 2006, 26(12): 1048
- 64 韩世同, 习海铃, 史瑞雪, 等. [J]. 化学物理学报, 2003, 16(5): 339

(责任编辑 张 敏)