溶剂热法制备 Ag/TiO₂ 纳米材料及其光催化性能许平昌¹ 柳 阳¹ 魏建红^{1,2,*} 熊 锐¹ 潘春旭¹ 石 兢¹¹ 武汉大学物理科学与技术学院, 人工微结构教育部重点实验室, 武汉 430072;² 低维材料与技术教育部重点实验室(湘潭大学), 湖南 湘潭 411105)

摘要: 以乙醇为溶剂, 钛酸四丁酯为前驱体, 用溶剂热法制备了 Ag 表面修饰的负载型纳米二氧化钛光催化剂. 利用 X 射线衍射(XRD)、N₂ 吸附-脱附(BET)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见(UV-Vis)光谱等技术对其进行了系统的表征, 以亚甲基蓝(MB)溶液的脱色降解为模型反应, 考察了不同 Ag 含量样品的光催化性能. 结果表明: 用溶剂热法制备的样品中 TiO₂ 皆为锐钛矿相, 金属 Ag 颗粒沉积在 TiO₂ 表面, 粒径为 2 nm 左右, 比表面积较溶胶凝胶法制备的样品大大增加, 最高可达 151.44 m²·g⁻¹; UV-Vis 光谱和光催化实验表明: Ag 修饰使 TiO₂ 对光的吸收能力大大增强, 吸收带边红移至可见光区, 亚甲基蓝在该复合材料上的光催化降解反应遵循一级反应动力学模型; 溶剂热法制备样品的光催化性能明显好于溶胶凝胶法制备的样品, 在紫外光和可见光下, Ag 摩尔分数为 5% 的样品表现出最佳的光催化活性.

关键词: 二氧化钛; 银修饰; 溶剂热法; 溶胶凝胶法; 亚甲基蓝; 光催化

中图分类号: O643

Solvothermal Preparation of Ag/TiO₂ Nanoparticles and Their Photocatalytic ActivityXU Ping-Chang¹ LIU Yang¹ WEI Jian-Hong^{1,2,*} XIONG Rui¹ PAN Chun-Xu¹ SHI Jing¹

(¹Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-Structures, Ministry of Education, School of Physics Science and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China; ²Key Laboratory of Low Dimensional Materials and Application Technology (Xiangtan University), Ministry of Education, Xiangtan 411105, Hunan Province, P. R. China)

Abstract: Visible-light photoactive Ag/TiO₂ catalysts were successfully prepared by a solvothermal method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption isotherm (BET), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and UV-visible (UV-Vis) spectroscopy. The photodegradation of methylene blue (MB) solution was used to evaluate the photocatalytic activity of the catalyst under UV and visible light irradiation ($\lambda > 400$ nm). XRD results showed that the TiO₂ was in the pure anatase phase. Ag nanoparticles were loaded onto the TiO₂ nanoparticle surface and this had little influence on the crystal phase and the particle size of TiO₂. The specific surface area of the samples was far higher than that for the samples prepared by the sol-gel method and the sample with Ag molar fraction of 5% had the highest value of 151.44 m²·g⁻¹. The absorption spectrum of the Ag-modified TiO₂ increased greatly and the adsorption edge was extended into the visible region. The photodegradation of MB solution followed a pseudo-first-order kinetic expression. The photocatalytic activities of the Ag/TiO₂ composites prepared by the solvothermal method were remarkably higher than those prepared by the sol-gel method. Under UV or visible light irradiation, the optimal photoactivity was obtained for the sample with a Ag molar fraction of 5%.

Received: March 8, 2010; Revised: April 19, 2010; Published on Web: June 18, 2010.

*Corresponding author. Email: jhwei@whu.edu.cn; Tel: +86-10-68754613.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2009CB939704), National Natural Science Foundation of China (10974148) and the Open Project Program of Low Dimensional Materials and Application Technology (Xiangtan University), Ministry of Education of China (DWKF0806).

国家重点基础研究发展规划项目(973)(2009CB939704), 国家自然科学基金(10974148)和低维材料与技术教育部重点实验室(湘潭大学)开放基金(DWKF0806)资助

Key Words: Titania; Silver-modified; Solvothermal method; Sol-gel method; Methylene blue; Photocatalysis

纳米 TiO_2 光催化在环境治理领域中有广泛的应用前景, 进一步提高 TiO_2 的光催化活性是其应用的关键. 现有研究表明, 高活性的光催化剂往往具有较大的比表面积和高结晶度, 而比表面积、结晶度等与制备方法密切相关. 溶剂热法是一种新颖的低温合成单相 TiO_2 的方法, 不仅可以避免传统制备方法中出现的纳米粉末团聚、比表面积减小和晶相转变等问题, 而且可以通过改变溶剂、pH 值、反应时间和温度等参数控制晶体的结构和形貌, 引起了研究者们广泛的兴趣^[1-4].

TiO_2 由于带隙较宽($E_g=3.2\text{ eV}$), 仅能吸收波长小于 380 nm 的紫外光, 加上光生电子和空穴容易复合, 光量子效率低, 阻碍了 TiO_2 光催化材料的实际应用^[5-7]. 研究表明, 通过非金属元素掺杂^[8-9]、金属修饰^[10-17]、半导体复合^[18]、有机物改性^[19-20]等方法能不同程度地拓展吸收光谱, 提高 TiO_2 的光量子效率, 进而提高 TiO_2 的光催化性能. 其中, Ag 掺杂修饰 TiO_2 纳米光催化剂的研究引起人们的广泛重视, 如 Binitha 等^[21]用溶胶凝胶法制得 Ag 掺杂的 TiO_2 光催化剂, 尤先锋等^[22]通过用溶胶凝胶和水热协同法制备了不同 Ag 含量的负载型 Ag- TiO_2 , 都使得 TiO_2 光催化性能得到了不同程度提高. 但迄今为止, 用溶剂热法制备 Ag 掺杂修饰 TiO_2 纳米光催化剂的研究还少见报道.

本文采用溶剂热法制备了不同 Ag 含量负载型的纳米 Ag/ TiO_2 光催化剂, 利用 XRD、BET、TEM、XPS、UV-Vis 等手段对样品进行表征, 以 MB 溶液的脱色降解为模型反应, 考查紫外和可见光下不同银负载量对其光催化性能的影响, 并与用溶胶凝胶法制备的 Ag/ TiO_2 光催化剂进行比较.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

D8-ADVANCE X 射线衍射仪(XRD)(德国 BRUKERAXS 公司); JW-BK 静态氮吸附仪(BET)(北京精微高博科学技术有限公司); XSAM800 多功能电子能谱仪(XPS)(英国 Kratos Ltd. 公司); CARY5000 紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)光谱仪(美国 VARIAN 公司); JEM-2010(HT)透射电子显微镜(TEM)(日本电子公司).

钛酸四丁酯(国药集团化学试剂有限公司, 化学纯, >98.0%); AgNO_3 (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯, >99.8%); 乙醇(国药集团化学试剂有限公司, 化学纯, >99.7%); P-25 样品从德国 Degassor 公司购买, 所有试剂使用时未经进一步纯化.

1.2 Ag/ TiO_2 光催化剂的制备

将一定量的 AgNO_3 加入 24 mL 无水乙醇中, 磁力搅拌至 AgNO_3 完全溶解, 将 5 mL 钛酸四丁酯逐滴加入溶液中, 磁力搅拌 10 min 得到淡黄色溶液. 在磁力搅拌下, 将 1 mL 蒸馏水缓慢滴加入此溶液中, 搅拌 20 min 后, 将反应物移至反应釜中, 用真空干燥箱加热, 以 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 6 h , 而后自然冷却至室温, 将所得产物用蒸馏水清洗, 重复超声分散-离心分离四次, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干即可得到 Ag/ TiO_2 催化剂. 改变 AgNO_3 的用量, 分别制备了 Ag 摩尔分数为 1%、3%、5%、10%、15% 的 Ag/ TiO_2 光催化剂, 随着 Ag 含量的增加, 样品颜色产生明显变化, 分别为粉红色、深红色、红褐色、黑褐色、黑色. 用同样方法制备了纯的 TiO_2 , 以考察 Ag 掺杂对 TiO_2 结构及性质的影响.

作为比较我们用溶胶凝胶法制备了 Ag 摩尔分数为 5% 的 Ag/ TiO_2 , 记为 SG- TiO_2 . 具体实验步骤如下: 将定量的 AgNO_3 溶于 24 mL 无水乙醇中, 再将 3 mL 二乙醇胺和 5 mL 钛酸四丁酯先后加入此溶液, 磁力搅拌 10 min 后, 将 1 mL 蒸馏水缓慢滴加入此溶液中, 搅拌 30 min 后, 室温下静置 24 h 得湿凝胶, 将湿凝胶放入真空干燥箱中, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h , 得到干凝胶, 再将干凝胶放入马弗炉中, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 6 h , 自然冷却至室温, 研磨产物即得 SG- TiO_2 粉末.

1.3 光催化性能的测试

以 125 W 高压汞灯为紫外光源, 分别在紫外光和可见光(加滤波片)下, 用 MB 溶液的脱色降解来表征 Ag/ TiO_2 的光催化活性. 将 0.3 g 催化剂加到 50 mL 浓度为 $10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液中, 置于自建的密闭光反应器里, 磁力搅拌 20 min , 确保吸附平衡后打开光源进行光催化反应, 每隔 20 min 取样 1.7 mL , 将所得样品离心分离去除催化剂, 取上层清液测试. 用 UV-Vis 测定 MB 在 664 nm 处的吸光度, 评价在 Ag/ TiO_2 复合材料上的光催化降解活性.

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 为 SG-TiO₂ 和不同 Ag 负载量的 Ag/TiO₂ 样品的 XRD 图谱. 各样品的 XRD 图谱与锐钛矿结构的 TiO₂ 的标准图(JCDPS 卡片 21-1272)完全吻合. 由图 1 可以看出, 溶胶凝胶法制备的 SG-TiO₂ 样品的各衍射峰强度都比溶剂热法制备的样品小, 说明其晶化程度较低. 含 Ag 1%和 3%的样品未发现 Ag 的特征衍射峰, 可能是由于 Ag 的含量太低. 在 SG-TiO₂ 和 Ag 含量为 5%、10%、15%的样品中有面心立方 Ag 的特征衍射峰出现在 2θ 为 38.20°、44.40°、64.60°和 77.60°处, 分别对应于(111)、(200)、(220)和(311)晶面, 且 38.20°处的衍射峰与锐钛矿型 TiO₂ 在 37.80°的衍射峰部分重叠.

表 1 列出了 TiO₂ 的晶型、粒径(*d*)以及比表面积. 粒径利用(1)式的 Scherrer 公式计算得到:

$$d=K\lambda/(\beta\cos\theta)$$
 (1)

式中 Scherrer 常数 $K=0.89$; 入射线波长 $\lambda=0.15418$ nm; β 为衍射峰半高宽; θ 为掠射角. 由表 1 可知, SG-TiO₂ 样品平均粒径为 86.1 nm, 而经过溶剂热处理后的 TiO₂ 粒径均在 20 nm 左右, 与商业 P-25 粒径大小相当. 比较图 1 中的 XRD 谱可知, Ag 衍射峰的强度随负载量的增加而增加, 而 TiO₂ 衍射峰的强度及半峰宽基本不变, 说明 Ag 并没有进入 TiO₂ 晶格, 而是以单质 Ag 的形式存在, Ag 修饰对 TiO₂ 的晶型和大小并没有太大影响.

2.2 比表面积分析

比表面积是催化剂性能优劣的一个重要指标. 由表 1 中可以看到, 溶剂热法制备的 TiO₂ 比表面积约是 P-25 的两倍, 经过 Ag 修饰的 TiO₂ 比表面积都保持在 100 m²·g⁻¹ 以上, 其中 5% Ag/TiO₂ 样品的比表面积最大, $S_{\text{BET}}=151.44$ m²·g⁻¹, 而与其相应的

图 1 不同 Ag 含量 *x* Ag/TiO₂, TiO₂ 和 SG-TiO₂ 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of *x* Ag/TiO₂, TiO₂ (pure solvothermal TiO₂) and SG-TiO₂ (sol-gel 5% Ag/TiO₂)
x: molar fraction of Ag

表 1 样品的晶相、TiO₂ 平均粒径(*d*)和比表面积(S_{BET})
Table 1 Crystal phase, average TiO₂ particle size (*d*) and specific surface area (S_{BET}) of the samples

Sample	Crystal phase	<i>d</i> /nm	S_{BET} /(m ² ·g ⁻¹)
TiO ₂	anatase	21.0	115.93
1% Ag/TiO ₂	anatase	19.8	123.90
3% Ag/TiO ₂	anatase	20.1	119.46
5% Ag/TiO ₂	anatase	20.3	151.44
10% Ag/TiO ₂	anatase	21.1	101.20
15% Ag/TiO ₂	anatase	20.6	100.49
P-25	anatase	21.7	53.70
SG-TiO ₂	anatase	86.1	73.25

SG-TiO₂ 样品比表面积只有 73.25 m²·g⁻¹, 说明溶剂热法制备大大提高了样品的比表面积, 这有利于 TiO₂ 光催化性能的提高.

2.3 样品的 XPS 结果

催化剂的表面状态会影响其光催化性能, 采用 XPS 测试对 5% Ag/TiO₂ 样品表面各元素的化学形态进行了分析. 图 2 为样品表面 Ti 2*p*、O 1*s* 和 Ag 3*d* 的高分辨扫描 XPS 图谱及分峰拟合谱.

图 2 5% Ag/TiO₂ 样品的 XPS 谱
Fig.2 XPS spectra of 5% Ag/TiO₂

测得的 Ti 2p 由位于 458.7 eV 的主峰和 464.5 eV 的伴峰组成, 两峰峰形都呈比较标准的对称形状, 分别对应于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 的结合能, 两峰电子结合能相差 5.8 eV, 是 Ti⁴⁺ 存在的重要判据^[23]. 经过分峰拟合后, 发现有少量 Ti³⁺ (结合能为 457.8 eV) 存在, 表面 Ti³⁺ 能抑制电子-空穴对的复合^[24], 有利于光催化反应的进行. 在 Ag 3d 的 XPS 谱中 Ag 3d_{5/2} 峰的结合能为 367.8 eV, Ag 3d_{3/2} 峰的结合能为 373.8 eV, Ag 3d_{5/2} 与 Ag 3d_{3/2} 的结合能相差 6.0 eV, 这是金属态 Ag 的特征^[25], 即 Ag 主要以金属态的形式存在, 这与 XRD 结果一致.

如图所示, O 1s 的 XPS 谱为不对称的宽峰, 说明样品中的氧物种不是单一的, 经过分峰拟合后发现样品中氧主要以晶格氧 (O—Ti, 530.0 eV) 存在, 同时还存在表面羟基氧 (O—H, 531.2 eV), 这与文献报道^[26–28] 的 O 1s 的结合能数值基本一致. 表面羟基氧是光催化中氧化有机物的重要中间体, 能够迅速捕获光生空穴, 氧化吸附在表面的有机分子, 抑制光生电子和空穴的复合^[27].

2.4 样品的 TEM 表征

图 3 为不同样品的透射电镜图片, 可以看到 TiO₂ 颗粒均匀且分散, 粒径分布较窄, 皆在 20 nm 左右, 与 XRD 结果一致. a 图中未发现银颗粒的存在, 可能是由于 Ag 的含量太少; 在 b 图和 c 图中可以看到少量 Ag 颗粒附着在 TiO₂ 上, 大小为 2 nm 左

右; d 图和 e 图中有密集的 Ag 颗粒沉积在 TiO₂ 晶粒上.

图 3f 为溶胶凝胶法制备的 SG-TiO₂ 样品, TiO₂ 粒径主要分布在 50–100 nm 之间, 相对于溶剂热法制备的样品, 颗粒大且不均匀. 附着在 TiO₂ 表面的 Ag 颗粒大小为 8–10 nm, 而溶剂热法制备的样品中 Ag 颗粒仅为 2 nm, 说明溶剂热法不仅影响了 TiO₂ 晶体的大小和分散性, 而且有利于形成很小的 Ag 颗粒.

2.5 UV-Vis 光谱

图 4 为 P-25 和不同 Ag 含量 Ag/TiO₂ 的 UV-Vis 光谱. 可以发现, 负载 Ag 使 TiO₂ 的吸收带边发生了明显红移, 随着 Ag 负载量的增加, 样品对光的吸收不断增加. 样品在可见光区 500 nm 处出现了一个新的吸收峰, 这可能是由纳米 Ag 颗粒等离子共振吸收 (SPR) 引起的, 相对于文献中报道的纯纳米 Ag 颗粒的吸收峰 (350–450 nm) 产生了明显的宽化和红移^[29]. 刘云等^[30] 也报道了同样的现象, 并认为是由于 TiO₂ 对红外区的入射光具有较强的散射能力引起的.

2.6 光催化性能测试

图 5 为 P-25 和制备的光催化剂样品在紫外光照射下降解亚甲基蓝的实验结果. 发现对不同的样品, $\ln(C_0/C)$ 与降解时间都有较好的线性关系. 说明光催化降解亚甲基蓝的反应均为一级反应, 其反应

图 3 Ag/TiO₂ 和 SG-TiO₂ 的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of Ag/TiO₂ and SG-TiO₂

(a) 1% Ag/TiO₂; (b) 3% Ag/TiO₂; (c) 5% Ag/TiO₂; (d) 10% Ag/TiO₂; (e) 15% Ag/TiO₂; (f) SG-TiO₂

图4 P-25 和 Ag/TiO₂ 的 UV-Vis 光谱
Fig.4 UV-Vis spectra of P-25 and Ag/TiO₂

模型可表示为 $\ln(C_0/C)=kt$, 其中 k 为一级反应速率常数, t 为反应时间, C_0 和 C 分别代表反应时间为 0 和 t 时溶液的浓度. 由图 5 和表 2 可知, 在紫外光照射下, 无催化剂时, 亚甲基蓝基本不发生光降解; 溶剂热法制备的纯 TiO₂ 光催化活性低于 P-25, 当催化剂表面负载 1% 的 Ag 后, 比表面积增大至 $123.90\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 光催化活性提高至接近 P-25. 由于 Ag 与 TiO₂ 具有不同的费米能级, Ag 与 TiO₂ 在接触面形成肖特基势垒, TiO₂ 在紫外光的激发下, 价带中的电子跃迁至导带, 产生电子-空穴对, 电子会迅速地移向 TiO₂ 表面的 Ag 颗粒, Ag 成了一个电子富集中心, 从而降低了电子-空穴对的复合几率, 提高了 TiO₂ 光催化性能^[31]. 随 Ag 含量的增加, 光催化活性得到进一步提高, 当 Ag 负载量为 5% 时, 比表面积达到最大值, 样品表现出最佳的光催化性能. 当 Ag 负载量超过 5% 时, 光催化性能开始下降. 这是由于过多的 Ag 颗粒附着在 TiO₂ 晶体表面, 不仅影响 TiO₂ 对紫外光的吸收, 降低电子-空穴对的产量, 而且会导致催化剂表面的光生空穴复合几率增加, 降低光量

图5 紫外光下不同样品的降解 MB 动力学曲线
Fig.5 Degradation kinetics of MB over different samples under UV light

表 2 紫外光和可见光下 MB 降解的动力学参数
Table 2 Kinetics parameters of degradation of MB under UV light and visible light irradiation

Photocatalyst	UV light		Visible light	
	$10^2k/\text{min}^{-1}$	R	$10^2k/\text{min}^{-1}$	R
TiO ₂	0.793	0.9958	0.006	0.9639
1% Ag/TiO ₂	0.886	0.9903	0.059	0.9948
3% Ag/TiO ₂	1.381	0.9970	0.098	0.9964
5% Ag/TiO ₂	1.499	0.9984	0.130	0.9977
10% Ag/TiO ₂	1.220	0.9995	0.106	0.9984
15% Ag/TiO ₂	0.728	0.9964	0.070	0.9949
P-25	1.012	0.9986	0.008	0.9891
SG-TiO ₂	1.364	0.9930	0.081	0.9920
No catalyst	0.003	0.9353	0.001	0.9995

k : the first reaction constant, R : correlation coefficient

子效率^[32]. 在紫外光照射下, 活性大小顺序为 5% Ag/TiO₂>3% Ag/TiO₂>SG-TiO₂>10% Ag/TiO₂>P-25>1% Ag/TiO₂>TiO₂>15% Ag/TiO₂.

图 6 为各样品在可见光照射下降解亚甲基蓝的实验结果, 可以看出 P-25 和 TiO₂ 基本没有可见光活性, 不同浓度的 Ag 负载都使 TiO₂ 具有了一定的可见光催化活性, 活性大小顺序为 5% Ag/TiO₂>10% Ag/TiO₂>3% Ag/TiO₂>SG-TiO₂>15% Ag/TiO₂>1% Ag/TiO₂. 表 2 详细列出了各样品在紫外和可见光下的降解常数 K 和直线拟合相关系数 R .

在可见光照射下, 染料吸收可见光后被激发并向 TiO₂ 的导带注入电子, 电子与 TiO₂ 表面吸附的 O₂ 结合生成活性氧物种, 进而降解染料分子^[22]. 在纯 TiO₂ 的降解 MB 反应体系中, 由于被激发的电子很快又与亚甲基蓝正离子(MB⁺)结合, 所以在可见光下纯 TiO₂ 对亚甲基蓝基本无降解效果. 当 TiO₂ 表面附着 Ag 颗粒后, 由于肖特基势垒的作用, 注入 TiO₂ 导带的电子很快向 Ag 颗粒富集, 并和吸附在 Ag 表面的氧分子发生反应生成活性氧物种, 进而进

图6 可见光下不同样品的降解 MB 动力学曲线
Fig.6 Degradation kinetics of MB over different samples under visible light

攻溶液中的亚甲基蓝并将其降解,即 Ag 颗粒抑制了染料激发电子和 MB⁺的复合,从而使 TiO₂ 具有一定的可见光催化活性。

催化剂的光催化活性主要取决于其晶体结构、晶化度、晶粒尺寸和比表面积等因素^[33]。虽然溶剂凝胶法制备的 SG-TiO₂ 样品中 Ag 负载量也为 5%,但其光催化活性明显低于溶剂热法制备的 5% Ag/TiO₂ 样品。由于溶剂热法制备的样品晶粒小、比表面积大、晶化程度高,所以具备更高的催化活性。另外,对于负载型 Ag/TiO₂ 光催化剂,减小 Ag 颗粒的大小,也有利于 TiO₂ 催化活性提高^[31], Ag/TiO₂ 样品中的 Ag 颗粒仅为 2 nm,也是其具有更高催化活性的重要原因。

3 结 论

以乙醇为溶剂,用溶剂热法制备了负载型 Ag/TiO₂ 光催化剂。表面 Ag 修饰提高了 TiO₂ 的比表面积,使其吸收带边扩展至可见光范围。Ag 颗粒能有效地抑制电子和空穴的复合,使 TiO₂ 的光催化性能大大提高,在紫外光和可见光下,Ag 摩尔分数为 5% 的样品表现出最佳的光催化活性。通过与溶胶凝胶法制备的 Ag/TiO₂ 比较研究发现,溶剂热法制备的样品尺寸小、比表面积大、结晶度高,负载 Ag 颗粒更小,因而表现出更高的光催化活性。

References

- 1 Lee, S. H.; Kang, M.; Cho, S. M.; Han, G. Y.; Kim, B. W.; Yoon, K. J.; Chung, C. H. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2001**, **146**: 121
- 2 Kim, C. S.; Moon, B. K.; Park, J. H.; Chung, S. T.; Son, S. M. *J. Cryst. Growth*, **2003**, **254**: 405
- 3 Wu, J. J.; Lü, X. J.; Zhang, L. L.; Huang, F. Q.; Xu, F. F. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**: 2789
- 4 Kolenko, Y. V.; Burukhin, A. A.; Churagulov, B. R.; Oleynikov, N. N. *Mater. Lett.*, **2003**, **57**: 1124
- 5 Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, **2000**, **1**: 1
- 6 Yamashita, H.; Harada, M.; Misaka, J.; Takeuchi, M.; Ikeue, K.; Anpo, M. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2002**, **148**: 257
- 7 Chen, X. B.; Mao, S. S. *Chem. Rev.*, **2007**, **107**: 2891
- 8 Im, J. S.; Yun, S. M.; Lee, Y. S. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, **336**: 183
- 9 Yu, A. M.; Wu, G. J.; Yan, J. J.; Zheng, C. M.; Zhang, F. X.; Yang, Y. L.; Guan, N. J. *Chin. J. Catal.*, **2009**, **30**(2): 137 [于爱敏, 武光军, 严晶晶, 郑春明, 章福祥, 杨雅莉, 关乃佳. 催化学报, **2009**, **30**(2): 137]
- 10 Zhao, Q. H.; Quan, X. J.; Tan, H. Q.; Sang, X. M. *Chin. J. Catal.*, **2008**, **29**(3): 269 [赵清华, 全学军, 谭怀琴, 桑雪梅. 催化学报, **2008**, **29**(3): 269]
- 11 Siemon, U.; Bahnemann, D.; Testa, J. J.; Rodriguez, D.; Litter, M. I.; Bruno, N. J. *Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2002**, **148**: 247
- 12 Navio, J. A.; Testa, J. J.; Djedjeian, P.; Padron, J. R.; Rodriguez, D.; Litter, M. I. *Appl. Catal. A*, **1999**, **178**: 191
- 13 Pal, B.; Ikeda, S.; Kominami, H.; Kera, Y.; Ohtani, B. *J. Catal.*, **2003**, **217**: 152
- 14 Kryukova, G. N.; Zenkovets, G. A.; Shutilov, A. A.; Wilde, M.; Gunther, K.; Fassler, D.; Richter, K. *Appl. Catal. B*, **2007**, **71**: 169
- 15 Xia, X. H.; Gao, Y.; Wang, Z.; Jia, Z. J. *J. Phys. Chem. Solids*, **2008**, **69**: 2888
- 16 Silva, A. M. T.; Silva, C. G.; Drazic, G.; Faria, J. L. *Catal. Today*, **2009**, **144**: 13
- 17 Su, B. T.; Sun, J. X.; Hu, C. L.; Zhang, X. H.; Fei, P.; Lei, Z. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**(8): 1561 [苏碧桃, 孙佳星, 胡常林, 张小红, 费 鹏, 雷自强. 物理化学学报, **2009**, **25**(8): 1561]
- 18 Cheng, G.; Zhou, X. D.; Li, Y.; Tong, P. R.; Wang, L. M. *Chin. J. Catal.*, **2007**, **28**(10): 885 [程 刚, 周孝德, 李 艳, 全攀瑞, 王理明. 催化学报, **2007**, **28**(10): 885]
- 19 Kandiel, T. A.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2009**, **8**: 683
- 20 Jiang, D.; Xu, Y.; Hou, B.; Wu, D.; Sun, Y. H. *Acta Chim. Sin.*, **2007**, **65**(14): 1289 [姜 东, 徐 耀, 侯 博, 吴 东, 孙予罕. 化学学报, **2007**, **65**(14): 1289]
- 21 Binitha, N. N.; Yaakob, Z.; Reshmi, M. R.; Sugunan, S.; Ambili, V. K.; Zetty, A. A. *Catal. Today*, **2009**, **147S**: S76
- 22 You, X. F.; Chen, F.; Zhang, J. L.; Huang, J. Z.; Zhang, L. Z. *Chin. J. Catal.*, **2006**, **27**(3): 270 [尤先锋, 陈 锋, 张金龙, 黄家桢, 张利中. 催化学报, **2006**, **27**(3): 270]
- 23 Mei, F.; Liu, C.; Zhang, L.; Ren, F.; Zhou, L.; Zhao, W. K.; Fang, Y. L. *J. Cryst. Growth*, **2006**, **292**: 87
- 24 Li, F. B.; Li, X. Z.; Hou, M. F. *Appl. Catal. B*, **2004**, **48**: 185
- 25 Zhang, H. J.; Chen, G. H. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, **43**: 2905
- 26 Kuo, Y. L.; Chen, H. W.; Ku, Y. *Thin Solid Films*, **2007**, **515**: 3461
- 27 Wei, F. Y.; Ni, L. S. *Chin. J. Catal.*, **2007**, **28**(10): 905 [魏凤玉, 倪良锁. 催化学报, **2007**, **28**(10): 905]
- 28 Arabatzis, I. M.; Stergiopoulos, T.; Bernard, M. C.; Labou, D.; Neophytides, S. G.; Falaras, P. *Appl. Catal. B*, **2003**, **42**: 187
- 29 Wiley, B.; Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y. *Chem. Eur. J.*, **2005**, **11**: 454
- 30 Liu, Y.; Liu, C. Y.; Zhang, Z. Y. *Acta Chim. Sin.*, **2000**, **58**(4): 397 [刘 云, 刘春艳, 张志颖. 化学学报, **2000**, **58**(4): 397]
- 31 Shan, Z. C.; Wu, J. J.; Xu, F. F.; Huang, F. Q.; Ding, H. M. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 15423
- 32 You, X. F.; Chen, F.; Zhang, J. L.; Anpo, M. *Catal. Lett.*, **2005**, **102**: 247
- 33 Xiao, Y.; Dang, L. Q.; An, L. Z.; Bai, S. Y.; Lei, Z. B. *Chin. J. Catal.*, **2008**, **29**(1): 31 [肖 义, 党利琴, 安丽珍, 白士英, 雷志斌. 催化学报, **2008**, **29**(1): 31]