[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

复合半导体光催化剂 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 的制备、表征及光催化性能

杜 欢¹ 王 晟² 刘恋恋¹ 刘忠祥¹
李 振¹ 卢 南¹ 刘福生^{1,*}

(¹ 南京林业大学理学院化学与材料科学系, 南京 210037; ² 南京工业大学化学化工学院, 南京 210009)

摘要: 以醋酸镉、十二硫醇、硬脂酸和醋酸钴等为原料, 采用新方法制备了 CdS 和一系列 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 复合半导体光催化剂. 用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、N₂ 吸附-脱附和紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等对产物进行了表征. 结果表明, $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 复合半导体中, CoO 粒子紧密结合在 CdS 颗粒上, CdS 的颗粒粒径在 100 nm 左右, 为六方纤锌矿晶型, CoO 的颗粒粒径在 10 nm 左右, 颗粒粒径分布均匀. $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 的 UV-Vis DRS 分析结果表明, 在 400–550 nm 范围内都有一强吸收带, 属于 CdS 在可见光区的特征吸收. 用光催化降解甲基橙测试了光催化性能, 结果表明, $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 光催化活性是 CdS 光催化活性的 2.2 倍左右. 光腐蚀测试结果表明, CdS 的光腐蚀速率是 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 中 CdS 光腐蚀速率的 2 倍以上, 说明 CoO 与 CdS 复合对 CdS 的光腐蚀具有明显的抑制作用.

关键词: 光催化; $p\text{-}n$ 复合半导体; 氧化钴; 硫化镉; 表征

中图分类号: O643

Preparation, Characterization and Photocatalytic Property of $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ Compound Semiconductor Photocatalyst

DU Huan¹ WANG Sheng² LIU Lian-Lian¹ LIU Zhong-Xiang¹
LI Zhen¹ LU Nan¹ LIU Fu-Sheng^{1,*}

(¹Department of Chemistry and Materials Science, College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, P. R. China;

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, P. R. China)

Abstract: The photocatalysts CdS and $p\text{-}n$ coupled semiconductor photocatalysts CoO/CdS ($p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$) were prepared using cadmium acetate, lauryl mercaptan, cobalt acetate, and stearic acid by a new method. The structural and optical properties of CdS and $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), N₂ adsorption-desorption, and ultraviolet-visible diffuse reflection spectroscopy (UV-Vis DRS). The results showed that the particles of CoO compactly connected with the particles of CdS in the $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$. The particle size of CdS was about 100 nm and the crystalloid of CdS was hexagon spialuterite. The particle size of CoO was about 10 nm, and the distribution of particles size was uniform. The results of UV-Vis DRS showed that the nano-CdS particles could absorb the visible light at wavelengths between 400 and 550 nm which is characteristic absorption of CdS in the visible region. The photocatalytic activity of the photocatalyst was evaluated by photocatalytic degradation of methyl orange (MO). The results showed that the photocatalytic activity of $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ was much higher, which was 2.2 times than that of CdS on the photocatalytic degradation of methyl orange. The results of photocorrosion test showed that the photocorrosion rate of CdS was two or more times than that of $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$, which indicated that CoO coupled with CdS could effectively restrain the photocorrosion of CdS.

Received: May 17, 2010; Revised: June 9, 2010; Published on Web: September 10, 2010.

*Corresponding author. Email: lfs039270@163.com; Tel: +86-25-85427621.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50876047).

国家自然科学基金(50876047)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Key Words: Photocatalysis; $p\text{-}n$ coupled semiconductor; CoO; CdS; Characterization

太阳能是取之不尽、用之不竭的可再生清洁能源. 1972 年, 日本科学家 Fujishima 和 Honda^[1]发现半导体 TiO_2 电极上可以光催化分解水得到氢气, 为人类利用太阳能开拓了一条崭新的途径, 从此, 光催化成为全球的热点研究领域, 各国纷纷投入大量的人力和物力进行光催化降解和光催化分解水制氢的研究, 取得了令人瞩目的研究成果^[2-6]. 半导体光催化剂的种类繁多, 如 TiO_2 ^[1]、 CdS ^[9]、 RuO_2 ^[10]、 ZnO ^[11]、 Fe_2O_3 ^[12]、 SrTiO_3 ^[13]、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ^[14] 等等. 在已报道的大量半导体光催化剂中, CdS 的禁带宽度为 2.42 eV, 在可见光区位于 400–550 nm 范围内都有一强吸收带, 对可见光具有良好的吸收效果. 在到达地面的太阳光中, 可见光占 50% 左右. 由于 CdS 半导体的吸收光谱与到达地面的太阳光谱十分匹配, 为利用太阳光进行光催化反应提供了良好的条件, 因而受到广泛关注^[15-17]. 但在光催化反应中, CdS 容易发生光腐蚀作用^[18]:

因此, 近年来, 关于 CdS 的研究主要集中在抑制 CdS 的光腐蚀和提高 CdS 的光催化性能两个方面^[19-20].

本文以醋酸镉、十二硫醇、硬脂酸和醋酸钴等为原料, 采用新型方法制备了 CdS 和一系列 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 复合半导体光催化剂, 通过形成 $p\text{-}n$ 复合半导体, 探索一条提高 CdS 光催化效率的新途径. 迄今为止, 鲜见关于 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 复合半导体光催化剂的制备、表征和性能方面的研究报道.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

仪器: PE LAMBDA 950 紫外-可见分光光度计(美国珀金埃尔默仪器公司); BRUKER AXS D8 ADVANCE X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司), $\text{Cu K}\alpha$ 为射线源, $\lambda=0.15406$ nm, 管电流为 30 mA, 管电压为 40 kV; HITACHI S4800 冷场发射扫描电镜(日本 HITACHI 公司); HITACHI H-800 透射电子显微镜(日本 HITACHI 公司); ASAP2020M 比表面积和孔径分析仪(美国 Micromeritics 公司); 721 分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); OPTIMA2000DV 等

离子发射光谱 ICP(美国 PE 公司).

试剂: 醋酸镉($\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 十二硫醇($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$), 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 硬脂酸($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), 分析纯, 上海久亿化学试剂有限公司; 醋酸钴($\text{CoC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 上海中试化工总公司; 实验用水为二次去离子水.

1.2 光催化剂的制备

1.2.1 十二硫醇法制备纳米 CdS

将 36.9 g 醋酸镉与 50 mL 冰醋酸混合, 搅拌使醋酸镉完全溶解后, 在剧烈搅拌下, 滴加 56.02 g 十二硫醇, 常温下反应 0.5 h, 反应产物经过滤、洗涤、干燥得到十二硫醇镉盐白色固体. 将制得的十二硫醇镉盐白色固体与 30 g 硬脂酸和 20 mL 无水乙醇混合, 加热至微沸得到澄清透明溶液, 进一步加热使乙醇蒸发, 反应体系逐步升温, 在 200 °C 下反应 2 h, 再在 430 °C 下焙烧 5 h, 产物冷却后, 研磨得到亮黄色 CdS 粉末(a 样品).

1.2.2 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 复合半导体光催化剂的制备

取计量的醋酸钴溶解在 20 mL 蒸馏水中, 再加入氨水反应得到黄绿色的钴氨络离子溶液, 加入 5 g CdS 粉末, 搅拌 1 h, 然后减压蒸馏除去溶剂和挥发性的氨, 产物在 105 °C 下干燥 3 h, 得到固体粉末. 所得固体粉末在氮气保护下, 600 °C 焙烧 5 h 得到 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 复合半导体光催化剂. 改变醋酸钴用量, 按此工艺分别制得不同 CoO 含量的 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 系列光催化剂样品, CoO 的质量分数(w , 下同)分别为 1%、5%、10%、15%、20%.

1.3 光催化性能测试

分别以 CdS 和 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 为光催化剂, 以甲基橙为探针进行光催化反应, 探讨了光催化剂 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 的组成对光催化性能的影响. 光催化降解甲基橙反应时, 光催化剂的用量为 0.2 g, 反应液体积 100 mL, 甲基橙浓度为 $3.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 避光超声分散 15 min, 再避光搅拌 1 h, 再在 350 W 的汞光冷光源模拟太阳光照射下, 每隔 30 min 取样一次, 离心分离取上层清液测定吸光度, 计算甲基橙的降解率. 降解率按照下式计算:

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中, A_0 为有机物起始摩尔浓度为 c_0 时的透光率, A 为有机物经降解后摩尔浓度 c 时的透光率.

1.4 光腐蚀抑制性能测试

分别以 1% p -CoO/ n -CdS 和 CdS 为光催化剂探讨 p -CoO/ n -CdS 复合半导体光催化剂抑制 CdS 光腐蚀的性能. 分别取 1% p -CoO/ n -CdS 和 CdS 各 0.2 g, 放入两个装有 300 mL 去离子水的光催化反应器中, 避光超声分散 15 min, 在 350 W 氙光冷光源照射下, 每隔 10 h 取样一次, 离心分离取上层清液, 用等离子发射光谱测定了 Cd^{2+} 的浓度变化.

2 结果和讨论

2.1 XRD 分析

对 CdS 和 p -CoO/ n -CdS 进行 XRD 分析, 结果见图 1.

对照 CdS 的六方纤锌矿卡片(PDF#77-2306), 由图 1 可以看出, (a)–(f) 的谱图中都有六方纤锌矿晶形的 CdS 特征衍射峰, 表明 CdS 和 p -CoO/ n -CdS 中 CdS 的晶形都是六方纤锌矿晶形. 这说明 CdS 在负载 CoO 的过程中, 经过浸渍醋酸钴氨溶液、脱除溶剂、干燥、焙烧等过程后, CdS 的晶形未发生变化. 虽然在(a)–(f)谱图中位于 $2\theta=36.7^\circ$ 附近都有一个明显的衍射峰, 但由于 CoO 和 CdS 在位于 $2\theta=36.7^\circ$ 附近的衍射峰基本重合, 所以与 CdS 相比, 负载有 CoO 的复合半导体 p -CoO/ n -CdS 的衍射峰明显增强. 另外在位于 $2\theta=42.4^\circ$ 附近的衍射峰为 CoO 的特征衍射峰, 且随着 p -CoO/ n -CdS 中 CoO 含量的增加, 衍射峰逐渐增强, 这说明制备的复合半导体当中有

CoO 晶体的存在. 综上可以说明, p -CoO/ n -CdS 是由六方纤锌矿晶形的 CdS 和 CoO 组成.

根据 Scherrer 公式可计算样品中 CdS 的晶胞粒径:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式中, D 为晶粒尺寸; K 为 Scherrer 常数, 一般取 0.89; λ 为 X 射线波长; β 为最强衍射峰的积分半高宽度; θ 为衍射角. 由(2) 式计算得到 CdS 的晶胞粒径为 15.1 nm, p -CoO/ n -CdS 中 CdS 的晶胞粒径均为 35 nm 左右, 说明 CdS 在负载 CoO 的过程中, 经过浸渍醋酸钴氨溶液、脱除溶剂、干燥、焙烧等过程后, CdS 的晶胞粒径有所增大.

2.2 SEM 分析

对所制备的 CdS 和 p -CoO/ n -CdS 分别进行了 SEM 分析, 结果见图 2. 由图 2 可以看出, 6 种样品的颗粒边缘清晰, 各样品的颗粒尺寸在 100–200 nm 左右, 且 CdS 在负载 CoO 的过程中, 经过浸渍醋酸钴氨溶液、脱除溶剂、干燥、焙烧等过程后, 颗粒粒径没有明显变化.

值得特别关注的是, 与 CdS 样品的 SEM 图不同, 在负载 CoO 的 CdS 样品的 SEM 图中, 明显可见有 10 nm 左右的小颗粒附着在 100 nm 左右的大颗粒表面, 且随着 CoO 负载量的提高, 10 nm 左右的小颗粒的数量随之增加.

2.3 TEM 分析

用 TEM 对 10%(w) p -CoO/ n -CdS 进行了表征, 给出了低倍形貌像(a)和高分辨像(b), 结果见图3. 从低倍形貌像(a)可以看出, 大颗粒边缘镶嵌有小颗粒, 大颗粒尺寸分别约为 100 nm 左右, 小颗粒尺寸约为 10 nm 左右. 在高分辨图像(b)中, 有两种宽度不同的晶格条纹, 说明样品中有两种物相, 较宽的晶格条纹为 CdS 晶体的晶格条纹, 较窄的晶格条纹为 CoO 晶体的晶格条纹. 从高分辨像(b)图还可以看出, 晶格条纹较宽部分和晶格条纹较窄部分结合非常紧密, 说明 CoO 紧密结合在 CdS 颗粒表面. TEM 的分析结果与 SEM 的分析结果完全吻合. SEM 的分析结果、TEM 低倍形貌像(a)和 TEM 高分辨像(b)共同表明制备的复合半导体是由 CdS 和 CoO 组成.

2.4 比表面和孔径分析

图 4 是 5 种 CoO 含量不同的 p -CoO/ n -CdS 样品的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图. 图 4(b, c, d) 三种样品的 N_2 吸附-脱附曲线, 在相对压力 p/p_0 (其

图 1 CdS 和 p -CoO/ n -CdS 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of CdS and p -CoO/ n -CdS

(a) CdS; (b) 1% (w) p -CoO/ n -CdS; (c) 5% p -CoO/ n -CdS; (d) 10% p -CoO/ n -CdS; (e) 15% p -CoO/ n -CdS; (f) 20% p -CoO/ n -CdS

图 2 CdS 和 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 的 SEM 图
Fig.2 SEM images of CdS and $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$

(a) CdS ; (b) 1% $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$; (c) 5% $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$; (d) 10% $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$; (e) 15% $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$; (f) 20% $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$

中 p_0 为饱和压力) 为 0.45–1.0 较宽范围内出现了较明显的滞后环, 说明 b、c、d 三种样品具有介孔结构, 从对应的 BJH 孔径分布图也可以证实这一点. 而图 4(e、f) 两种样品的 N_2 吸附-脱附曲线在 p/p_0 为 0.45–1.0 较宽范围内没有明显的滞后环, 表明这两种样品中介孔和微孔的比例很小, 从对应的 BJH 孔径分布图中可以明显看出, 孔径在 100 nm 左右的孔所占比例明显提高. 这是由于负载 CoO 时, CoO 首先填充孔径小的孔, 在孔径小的孔被填满后, 再填充孔径较大的孔. 当 CoO 的量达到 15% 时, 大部分介孔都已经被 CoO 填满, 介孔比例明显下降, 大孔所占比例明显增大. 随着 CdS 表面 CoO 负载量的进一步

增加, 达到 20% 时, 如图 4(f) 所示, 大孔所占比例也随之进一步增大.

2.5 紫外-可见漫反射光谱特性

用 UV-Vis DRs 对 CdS 和 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 复合半导体样品进行了分析, 结果见图 5. 由图 5 可以看出, 在 200–400 nm 紫外区和 400–550 nm 可见光区, CdS 和 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 分别有一强吸收带, 且吸收强度相近, 上述 200–550 nm 范围的吸收归属于 CdS 的紫外-可见特征吸收^[21], 表明 CdS 负载 CoO 所得到的复合半导体 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 中, CdS 在可见光区的吸收并未受到明显的影响. 由图 5 还可以看出, 当 CdS 负载 CoO 后, 在位于 550–700 nm 范围内的可

图 3 10% $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 的 TEM 图
Fig.3 TEM images of 10% $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$

图4 p -CoO/ n -CdS 样品的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布图(插图)

Fig.4 Nitrogen sorption isotherms and the pore size distribution curves (inset) of p -CoO/ n -CdS

(b) 1% p -CoO/ n -CdS; (c) 5% p -CoO/ n -CdS; (d) 10% p -CoO/ n -CdS; (e) 15% p -CoO/ n -CdS; (f) 20% p -CoO/ n -CdS

图5 CdS 和 p -CoO/ n -CdS 的紫外-可见漫反射光谱图
Fig.5 UV-Vis diffuse reflection spectra of CdS and p -CoO/ n -CdS

(a) CdS; (b) 1% p -CoO/ n -CdS; (c) 5% p -CoO/ n -CdS;
(d) 10% p -CoO/ n -CdS; (e) 15% p -CoO/ n -CdS;
(f) 20% p -CoO/ n -CdS

见光区,随着 CoO 含量的增加,吸收曲线整体向上平移的程度增加,这可能是由于 CdS 表面负载 CoO 后,对光的散射作用加强,导致吸收曲线向上平移的结果。

3 光催化性能研究

首先,分别以 CdS 和 1% p -CoO/ n -CdS 为光催化剂,以甲基橙为探针进行了循环光催化降解反应研究,结果见图 6。由图 6 的 50 h 内循环光催化降解反应的实验结果表明,复合半导体光催化剂 1% p -CoO/ n -CdS 的光催化活性明显比 CdS 的光催化反应活性高。在 50 h 的降解反应过程中,负载了 1% CoO 的 CdS 降解甲基橙的循环次数达到 13 次;CdS 虽然也表现出一定的光催化效果,但在相同的时间内降解甲基橙的循环次数只有 6 次,1% p -CoO/ n -CdS 光催化活性是 CdS 光催化活性的 2.2 倍左右。因此,CdS 负载 CoO 后,明显提高了 CdS 的光催化活性。

其次,用光催化剂 1% p -CoO/ n -CdS 0.2 g,反应液体积为 100 mL,甲基橙浓度为 $3.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,避光超声分散 15 min,避光进行暗反应,每间隔 10 h 取样一次,离心分离取上层清液测定吸光度,结果表明,溶液的浓度与初始相比,未见变化。

第三,用无光催化剂 1% p -CoO/ n -CdS,反应液体积 100 mL,甲基橙浓度为 $3.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,350 W 的氙光冷光源照射,每间隔 10 h 取样一次,测定甲基橙浓度。结果表明,甲基橙浓度与其初始浓度相同。

图6 甲基橙循环光催化降解图

Fig.6 Circulation photodegradation of methyl orange

上述三组实验说明,使用无光催化剂 1% $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 时,氙灯照射下甲基橙不降解;有光催化剂 1% $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 时,无氙灯照射下的暗反应中,甲基橙也不降解;对照实验充分说明,1% $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 的光催化降解效果完全是 1% $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 光催化剂本身的催化作用所致。

4 抗光腐蚀性研究

分别以 1% $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 和 CdS 为光催化剂,

图7 Cd^{2+} 浓度与光催化反应时间关系曲线Fig.7 Curves of relationship between concentration of Cd^{2+} and photocatalytic time

进行了 CdS 的光腐蚀反应研究,探讨了负载的 CoO 对 CdS 光腐蚀的抑制作用,实验结果见图 7。

图 7 所示 50 h 时的对照实验说明,纯 CdS 的光腐蚀速率是 1% $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 复合半导体催化剂中 CdS 光腐蚀速率的 2 倍以上,表明 CoO 与 CdS 复合具有明显抑制 CdS 光腐蚀的作用。

5 结论

(1) 用十二硫醇和醋酸镉、硬脂酸为原料,采用新方法制备出了纯 CdS 和 5 种不同负载量的 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 半导体光催化剂,用 XRD、SEM、TEM 和 BET 对样品进行了微观结构的表征。结果说明, CdS 与 CoO 复合得到了 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 复合半导体中, CoO 粒子紧密结合在 CdS 颗粒上,其中 CdS 为六方纤锌矿晶型, CdS 的颗粒粒径在 100 nm 左右, CoO 的颗粒粒径在 10 nm 左右,颗粒粒径分布均匀。

(2) 用 UV-Vis DRS 测试了样品,分析结果表明, CdS 和 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 在 400–550 nm 范围内都有一强吸收带,属于 CdS 在可见光区的特征吸收。表明 CdS 负载 CoO 所得到的复合半导体 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 中, CdS 在可见光区的吸收并未受到明显影响。

(3) 分别以 CdS 和 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 为光催化剂,以甲基橙为探针进行了循环光催化降解反应,光催化性能测试结果表明, $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 的光催化性能优异, $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 光催化活性是 CdS 光催化活性的 2.2 倍左右。 $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 的光催化性能得到了显著的提高,说明通过形成 $p\text{-n}$ 复合半导体的方式,是提高 CdS 光催化活性的有效途径。

(4) 1% $p\text{-CoO}/n\text{-CdS}$ 和 CdS 的对照光腐蚀研究表明, CoO 与 CdS 复合具有明显的抑制 CdS 光腐蚀的作用,但抑制光腐蚀的效率有待进一步提高。

References

- 1 Fujishima, A.; Honda, K. *Nature*, **1972**, *238*: 37
- 2 Khaselev, O.; Turner, J. A. *Science*, **1998**, *280*: 425
- 3 Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science*, **2001**, *293*: 269
- 4 Zou, Z. G.; Ye, J.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Nature*, **2001**, *414*: 625
- 5 Khan, S. U. M.; Al-Shahry, M.; Ingler, W. B. *Science*, **2002**, *297*: 2243
- 6 Maeda, K.; Teramura, K.; Lu, D. L.; Takata, T.; Saito, N.; Inoue, Y.; Domen, K. *Nature*, **2006**, *440*: 295
- 7 Fox, M. A.; Dulay, M. T. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*: 341

- 8 Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*: 69
- 9 Chen, D. W.; Liu, Y. Q.; Yi, X. J.; Xu, G. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, *17*(9): 781 [陈德文, 刘延秋, 易筱筠, 徐广智. 物理化学学报, **2001**, *17*(9): 781]
- 10 Dhere, N. G.; Jahagirdar, A. H. *Thin Solid Films*, **2005**, *480–481*: 462
- 11 Peng, F.; Chen, S. H.; Zhang, L.; Wang, H. J.; Xie, Z. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, *21*(9): 944 [彭峰, 陈水辉, 张雷, 王红娟, 谢志勇. 物理化学学报, **2005**, *21*(9): 944]
- 12 Gondal, M. A.; Hameed, A.; Yamani, Z. H.; Suwaiyan, A. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2004**, *268*: 159
- 13 Wang, G. Y.; Wang, Y. J.; Zhao, X. Q.; Song, B. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, *21*(1): 84 [王桂赞, 王延吉, 赵新强, 宋宝俊. 物理化学学报, **2005**, *21*(1): 84]
- 14 Fang, S. M.; Ou, Y.; Lin, J. D.; Liao, D. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*(4): 601 [方舒玫, 欧延, 林敬东, 廖代伟. 物理化学学报, **2007**, *23*(4): 601]
- 15 Datta, A.; Priyam, A.; Bhattacharyya, S. N.; Mukherjee, K. K.; Saha, A. *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *322*: 128
- 16 Jang, J. S.; Ham, D. J.; Lakshminarasimhan, N.; Choi, W. Y.; Lee, S. J. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2008**, *346*: 149.
- 17 Ma, G. J.; Yan, H. J.; Shi, J. Y.; Zong, X.; Lei, Z. B.; Li, C. *J. Catal.*, **2008**, *260*: 134
- 18 Ranjit, K. T.; Viswanathan, B. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2003**, *154*: 299
- 19 El Zayat, M. Y.; Saed, A. O.; El-Dessouki, M. S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2002**, *71*: 27
- 20 Yamada, S.; Nosaka, A. Y.; Nosaka, Y. *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, *585*: 105
- 21 Zhang, Y. J.; Zhang, L. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, *255*: 4863