[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201407173

www.whxb.pku.edu.cn

金红石相 TiO₂ 纳米棒的氢化处理及其光催化活性

崔海琴 井立强* 谢明政 李志君

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 以钛酸四丁酯为钛源, 通过盐酸调制的水热法制备出了具有棒状结构的金红石相纳米 TiO₂, 并进一步进行高温氢化处理. 采用 X 射线衍射(XRD), 透射电镜(TEM), 紫外-可见-近红外漫反射(UV-Vis-NIR DRS), 电子顺磁共振(EPR)和表面光伏(SPS)等测试手段对样品进行表征, 以气相乙醛和液相苯酚为目标污染物考察催化剂的光催化活性. 结果表明: 随着高温氢化处理时间的延长, TiO₂ 样品的可见光吸收逐渐增强, 其颜色逐渐由白色转变成灰色, 这主要与引入的 Ti³⁺/氧空位缺陷有关. 表面光电势谱和羟基自由基测试表明, 适当时间的氢化处理有利于光生电荷的分离. 在光催化氧化降解气相乙醛和液相苯酚过程中, 经适当时间氢化处理的样品表现出高的可见光催化活性. 并且可见光催化活性的规律与紫外光下的是是一致的. 这是因为氢化处理后在导带下方引入了缺陷能级, 拓展了可见光响应. 过度的氢化处理会在 TiO₂ 导带下方引入较低的缺陷能级, 使光生电荷的复合加剧, 导致光催化活性降低.

关键词: TiO₂; 氢化处理; 缺陷; 光生电荷分离; 光催化

中图分类号: O643

Hydrogenated Rutile TiO₂ Nanorods and Their Photocatalytic Activity

CUI Hai-Qin JING Li-Qiang* XIE Ming-Zheng LI Zhi-Jun

(Key Laboratory of Functional Inorganic Materials Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, P. R. China)

Abstract: TiO₂ rutile nanorods were successfully synthesized by a hydrochloric acid-modified hydrothermal process, using butyl titanate as the titanium source, followed by hydrogenation treatment. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis near infrared (NIR) diffuse reflection spectroscopy (UV-Vis-NIR DRS), electron paramagnetic resonance (EPR), surface photovoltage spectroscopy (SPS), and the photodegradation of gas-phase acetaldehyde and liquid-phase phenol to evaluate the photocatalytic activity of the catalysts. The results show that the photoresponse of TiO₂ gradually expands from the ultraviolet region to the visible and near-infrared regions upon increasing the hydrogenation time at high temperature. Its color changed from white to gray, and this is attributed to the introduction of Ti³⁺ defects and oxygen vacancies. Based on surface photovoltage spectroscopy responses and the amount of hydroxyl radicals produced, hydrogenation treatment promoted the photogenerated charge separation significantly. This is responsible for the improved photocatalytic degradation activity toward gas-phase acetaldehyde and liquid-phase phenol under visible or ultraviolet irradiation. Therefore, a specific amount of defects and/or vacancies can induce new and appropriate surface states below the conduction band of the TiO₂ samples. However, if the amount of introduced defects or vacancies is too high, low-level surface states are produced and this is not favorable for photogenerated charge separation, and detrimental to photocatalytic reactions.

Received: June 24, 2014; Revised: July 15, 2014; Published on Web: July 17, 2014.

*Corresponding author. Email: jinglq@hlju.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21071048) and Research Project of the Ministry of Education of China (213011A).

国家自然科学基金(21071048)和教育部科学技术研究项目(213011A)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

Key Words: TiO_2 ; Hydrogenation treatment; Defect; Photogenerated charge separation; Photocatalysis

1 引言

近年来,光催化降解污染物这一技术受到越来越多的关注,而在众多的氧化物基半导体光催化剂中,二氧化钛以其无毒、廉价、高化学稳定性等优点受到广泛关注。¹⁻⁴一般来说, TiO_2 主要存在三种晶相:锐钛矿、板钛矿、金红石相。在这三种晶型中,金红石相 TiO_2 的结构是最稳定的,且带隙较窄(约 3.0 eV)。但是,与锐钛矿型 TiO_2 比较,金红石相 TiO_2 在光催化降解污染物领域并没有引起足够的重视,因此如何提高金红石相 TiO_2 的光催化活性将成为非常有意义的研究重点。然而, TiO_2 是一种宽带隙半导体,只能被太阳光中很少部分的紫外光激发,而且光生载流子的大量复合,导致太阳光利用率和光生电荷分离效率较低。⁵⁻⁷ 因此,如何拓宽 TiO_2 的光谱响应范围以及提高光生电荷分离效率成为提高二氧化钛光催化活性的首要问题。自从有研究者提出将具有自身缺陷结构(Ti^{3+} /氧空位)的二氧化钛的光谱吸收范围拓展到可见光区以来,基于这种缺陷掺杂的 TiO_2 光催化剂的研究成为现今的研究热点之一。⁸⁻¹² 众所周知,影响光催化反应过程中太阳光利用率的关键在于构建的光催化材料的能级结构,因此通过改变半导体光催化剂的带隙结构来提高其光催化活性是一种行之有效的策略。¹³⁻¹⁶ 通过深入研究这种存在缺陷能级的、具有可见光响应的二氧化钛来探讨光催化过程中光生电荷分离状况,对于提高光催化效率具有重要的理论和实际意义。

表面光电压谱(SPS)技术越来越多地应用于研究固体材料的表面物理性质和相间电荷转移过程,可以得到材料中光生电荷的基本属性,但是在对研究缺陷二氧化钛的表面光电荷性质方面尚未见报道。本文通过水热法制备出具有棒状形貌结构的金红石相二氧化钛纳米粒子,利用X射线衍射(XRD)、紫外-可见-近红外漫反射光谱(UV-Vis-NIR DRS)、电子顺磁共振(EPR)等技术对 TiO_2 的晶相结构、光学吸收性能及掺杂状态进行了表征,并考察了样品在可见光、紫外光和模拟太阳光条件下样品的光催化活性,利用表面光电压技术对一系列样品的光生电荷属性及分离状况进行揭示,并初步探讨了光催化活性提高的机制。

2 实验部分

实验所涉及的药品和试剂均为分析纯且未经过进一步纯化,所用的水均为二次蒸馏水。

2.1 主要试剂与仪器

钛酸四丁酯、苯酚、盐酸(天津科密欧化学试剂有限公司, AR), 异丙醇(西陇化工股份有限公司, AR), 香豆素(天津博迪化工有限公司, AR), 乙醛标准气体(大连大特气体有限公司, 氮气与乙醛混合气, 乙醛浓度为 $1060.9 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$), 氮气(99%)、氢氮混合气体(95% N_2 、5% H_2)(哈尔滨卿华工业气体有限公司)。X射线衍射仪(D/max-III B, 日本 Rigaku), 透射电子显微镜(TEM, JEM-2010, 日本 JEOL), 紫外-可见分光光度计(UV-2550, 日本 Shimadzu), 紫外-可见-近红外漫反射光谱仪(Lambda, 美国 Perkin Elmer), 电子顺磁共振谱仪(EPR, Model ER200D/SRC, 德国 Bruker), 荧光光谱仪(PL, LS55, 美国 Perkin Elmer), 气相色谱(GC, GC-2014, 日本 Shimadzu), 表面光电压谱仪(自己搭建)。

2.2 样品的制备

将 4 mL 钛酸四丁酯加入到 1 mL 异丙醇中, 搅拌 20 min, 得混合溶液(a)。将 20.7 mL 蒸馏水冰浴至 10°C 以下后加入 4.3 mL 的浓盐酸, 搅拌 20 min, 得到溶液(b)。保持溶液(b)置于冰水浴中并不断搅拌, 将溶液(a)缓慢滴加到溶液(b)中, 滴加完成后将混合溶液移置热水浴锅中, 80°C 恒温搅拌 4 h。最后, 将得到的悬浮液在 160°C 条件下水热 6 h, 产物经过洗涤、烘干、研磨, 得到前驱体 TiO_2 。

二氧化钛氢化处理样品采用氢气气氛高温焙烧得到。将 0.15 g 二氧化钛装入直径为 5 mm 的石英管中, 石英管放入本组自制管式炉, 调节 H_2 气体的流速为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 550°C , 恒温 2、5、8、11 h, 得到不同氢化处理时间的 TiO_2 样品, 分别标记为 T-2h、T-5h、T-8h、T-11h。二氧化钛对照样品采用氮气条件下相同处理方法, 调节氮气气体流速及管式炉升温速率与氢气条件下一致, 采用恒温 550°C 、5 h 处理条件, 所得样品标记为 T。

2.3 光催化活性评估

2.3.1 气相降解乙醛

以乙醛为目标污染物评估催化剂的气相光催

化活性. 紫外光催化活性的光源采用波长为 365 nm, 功率为 9 W 的紫外灯; 以 150 W 的球形氙灯模拟太阳光进行全谱光催化活性评估, 以经过 420 nm 的截止型滤光片滤光后的氙灯光源评估可见光催化活性. 利用本组订制的体积为 640 mL 的石英容器作为光反应器, 采用 0.1 g 催化剂, 通以乙醛标准气体 (乙醛浓度为 $1060.9 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 氮气为平衡气体) 与氧气体积比为 80:20 的混合气体 20 min, 密封使反应器中气体吸脱附平衡一段时间后, 进行光催化实验, 光照时间为 1 h. 利用配有氢火焰离子化检测器 (FID) 的气相色谱检测反应特定时间段的峰面积值, 从而确定光催化降解率.

2.3.2 液相降解苯酚

以苯酚为目标污染物评估催化剂的液相光催化活性. 利用 150 W 球形氙灯作为模拟太阳光的光源, 反应器距光源约为 10 cm. 采用 0.05 g 光催化剂用量, 初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液体积用量为 50 mL, 暗置搅拌 30 min 后, 光照 1 h. 采用 UV-2550 型紫外-可见分光光度计以 4-氨基安替吡啉显色法在 510 nm 波长处测定苯酚浓度, 从而确定光催化降解率.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的结构表征

图 1 为纯 TiO₂ 和在 550 °C 条件下不同氢气处理时间的 TiO₂ 样品的 XRD 谱图. 从图中可以看出, 对比于原始二氧化钛样品, 经过不同时间氢处理样品的 XRD 谱图没有发生改变, 各谱峰位置与金红石相

图 1 不同氢气处理时间 TiO₂ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of TiO₂ treated with hydrogenation at different time

T: TiO₂ treated with N₂ at 550 °C for 5 h; T-2h, T-5h, T-8h, T-11h: TiO₂ treated with H₂ (5% H₂ and 95% N₂) at 550 °C for 2, 5, 8, 11 h, respectively

TiO₂ 的标准卡片 (JCPDS card No. 21-1276) 完全吻合,¹⁷ 表明 TiO₂ 的晶化度并没有因为氢气的高温处理而发生改变, 同时 XRD 结果未显示有其它杂质相存在, 说明通过盐酸调控的方法合成出了纯度较高的金红石相样品. 同时, 采用 Scherrer 方程通过衍射峰宽度计算出样品的平均晶粒大小为 28.7 nm.

采用如图 2 所示的 TEM 照片, 进一步证明样品的粒子尺寸及形貌特征. 从照片中可以发现, 合成的金红石相 TiO₂ 样品约为长 50 nm、宽 15 nm 的棒状结构. 图 2b 是 TiO₂ 经过 550 °C 氢气高温处理 5 h 的样品, 与纯 TiO₂ (图 2a) 相比, 高温氢处理并没有使样品的形貌结构发生改变, 但是样品发生少量聚集现象. 同时, 从插图的照片中发现, 氢气高温处理后, 样品的颜色由白色变为灰色, 这预示着光学吸收性质的改变.

图 3a 给出了样品的 UV-Vis-NIR DRS 光谱, 由图可见: 与纯 TiO₂ 相比, 氢处理后的样品在可见光区以及近红外区的反射率明显下降, 即样品在此光谱范围内产生了明显的吸收, 并且随着氢处理时间的延长, 光学吸收性能逐渐增强, 样品逐渐由白色变为灰色 (图 2 插图). 这可能是由于氢处理后缺陷的引入, 在 TiO₂ 的导带底部以下形成了局部的缺陷能级,¹⁸⁻²⁰ 而价带的电子被激发到缺陷能级上, 并进一步从缺陷能级跃迁至导带, 从而使长波长光子也能被吸收, 因而扩展了 TiO₂ 光谱吸收范围, 提高了可见光区甚至近红外光区的吸收性能.

图 3b 为高温氢处理 5 h 样品与纯 TiO₂ 样品在常温条件下测得的 EPR 谱图. 从图中可以看出, 氢化处理后的样品出现了明显的 Ti³⁺ 峰 ($g=1.98$ (g 为波谱分裂因子)), 但在 $g>2$ 位置处未出现氧元素的顺磁信

图 2 TiO₂ (a) 和 550 °C 氢气处理 5 h 的 TiO₂ (b) 的 TEM 图

Fig.2 TEM images of TiO₂ (a) and TiO₂ treated with hydrogenation at 550 °C for 5 h (b)

Insets in the figures a and b show the color variations of TiO₂ treated with 95% N₂ and 5% H₂ at 550 °C for 5 h.

图3 TiO_2 和氢处理的 TiO_2 的UV-Vis-NIR漫反射谱图(a)和EPR谱图(b)

Fig.3 UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectra (a) and electron paramagnetic resonance (EPR) spectra (b) of TiO_2 and hydrogenated TiO_2

号,说明氢化后的样品中 Ti^{3+} 存在于体相中,也进一步证实样品的稳定性较高.^{12,21-23}

3.2 光生电荷分离性质

为了深入地探讨氢处理后缺陷掺杂对 TiO_2 的光生电荷及光催化性能的影响,我们对样品进行了表面光电压谱测试. SPS技术是一种通过测量分析光诱导表面电势变化来给出半导体材料特性的方法. 实验中,采用一种类似夹层模式的稳态表面光电压测量技术,即用样品池/样品/氧化铟锡(ITO)透明导电膜玻璃结构来测量SPS信号. 从图4a的插图可以发现随 O_2 浓度的升高,光伏响应信号明显增强,这是由于光生电子和空穴向表面扩散后,氧气将部分光生电子捕获,扩散到表面的没有与电子复合的空穴产生的表面光电压信号.^{24,25} 从图4a中可以看出,随着氢气处理时间的延长光伏信号逐渐增强,氢化处理时间为5 h的样品表现出最强的峰值,这表明适量 Ti^{3+} 缺陷的引入有效地提高了样品的光生电荷分离效率;但当处理时间延长,缺陷浓度继续增加时,光伏响应信号开始下降,这可能是由于过

图4 空气条件下样品的SPS谱图(a)和光照0.5 h后样品的羟基自由基的荧光谱图(b)

Fig.4 SPS responses of samples in air (a) and fluorescence spectra depending on the amount of produced hydroxyl radical under light irradiation for 0.5 h (b)

Inset in the figure a shows SPS responses of T-5h in different atmospheres.

量的缺陷使光生电荷受到缺陷形成的复合中心捕获,致使载流子的复合几率变大.

同时,对样品进行了羟基自由基的测试. 羟基自由基的生成是光催化反应中重要的一步中间反应,半导体光催化剂的羟基自由基产量正比于光生电荷分离效率.²⁶ 本文采用香豆素作为羟基自由基的捕获剂,利用产生的7-羟基香豆素的荧光特性进行定量分析羟基生成. 从图4b中可以看出,随着氢处理时间延长, Ti^{3+} 缺陷的引入量的增加,羟基自由基的荧光响应信号逐渐增强,T-5h样品表现出最佳的自由基产量,说明光生电荷的分离效率达到最高,然而随着氢化处理时间的延长,反而不利于羟基自由基的生成,同时预示着光生电荷的复合几率增大,这与SPS的测试结果相一致.

3.3 光催化性能

图5所示为不同样品的降解气相乙醛和液相苯酚的光催化活性图. 从图中可以发现,在降解气相乙醛时,无论是在可见光、紫外光、紫外-可见光条件

图5 不同TiO₂样品降解气相乙醛和液相苯酚的光催化数据Fig.5 Photocatalytic degradation data of gas-phase acetaldehyde and liquid-phase phenol on different TiO₂ samples

下,随着氢气处理时间的增加,样品的光催化活性都是逐渐增大的, T-5h 样品表现出了最高的催化活性; 继续增加氢处理时间后, 光催化活性反而降低, 这与 SPS 以及羟基自由基的测试结果相一致. 全光谱下降解液相苯酚也表现出相同的活性规律. 同时, 我们也做了稳定性的测试, 在循环 5 次后, T-5h 样品仍然保持较高的可见光催化降解液相苯酚的活性, 证明该样品的稳定性良好. 以上结果说明 TiO₂ 经过氢处理后, 掺入适量的 Ti³⁺/氧空位缺陷可以有效增强其可见光催化活性, 提高载流子的分离效率, 而过量的缺陷掺杂反而降低其光催化活性, 这可能是由于缺陷引入量过多, 形成了载流子复合中心. 而更可能的原因是形成的缺陷能级位置过低, 不利于氧气还原, 使光生载流子复合加剧, 因此阻碍了活性的增强. 基于以上总结分析, 绘制出了如图 6 所示的光催化活性提高的机制示意图.

从图中我们可以看出, 随着氢化处理时间的延长, 导带下方产生的缺陷能级逐渐降低. 当光照射到催化剂表面时, 由于适当时间氢化处理的样品引入了适量的缺陷, 使样品的光生载流子的分离效率得到改善; 同时引入缺陷能级的位置在近导带底

图6 氢化处理对TiO₂光催化活性的影响机制示意图Fig.6 Proposed mechanism schematic of effects of hydrogenation treatment on photocatalytic activity of TiO₂

CB: conduction band; VB: valence band;
SHE: standard hydrogen electrode

位置, 因此光生电子会从价带跃迁至缺陷能级上, 进而发生可见光催化反应. 而随着氢化处理时间的继续延长, 缺陷能级的产生向近价带的方向移动, 当产生的新能级的位置低于氧气还原的高度时, 使光生载流子的复合加剧, 因此抑制了光催化活性的提高.

4 结 论

通过盐酸调控的水热法合成出了具有棒状形貌的金红石相二氧化钛样品, 利用不同时间的高温氢气处理制备出了具有不同浓度 Ti^{3+} /氧空位缺陷的 TiO_2 光催化剂. 通过对样品的光电性质和光催化活性的研究, 表明随着氢处理时间的延长, 样品的可见光吸收逐渐增强, 在经过适当时间的氢处理后表现出了较高的可见光催化活性, 并且在紫外光下表现出相同的活性规律, 同时发现适当时间的氢处理有利于光生电荷的分离. 这归于导带下方产生的缺陷能级使催化剂的光谱响应范围红移至可见光区, 改善了光生载流子的分离状况. 但是过多缺陷不利于光催化反应的原因可能是缺陷能级的位置低至不利于氧气还原的高度, 使光生载流子的复合加剧, 导致光催化活性降低. 本工作为设计合成具有可见光响应的, 同时具有高光生载流子分离效率的 TiO_2 基光催化材料提供新的方法.

References

- (1) Lin, Y. M.; Li, D. Z.; Hu, J. H.; Xiao, G. C.; Wang, J. X.; Li, W. J.; Fu, X. Z. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5764. doi: 10.1021/jp211222w
- (2) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69. doi: 10.1021/cr00033a004
- (3) Gonzalez-Urbina, L.; Baert, K.; Kolaric, B.; Perez-Moreno, J.; Clays, K. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2268. doi: 10.1021/cr200063f
- (4) Chen, H.; Nanayakkara, C. E.; Grassian, V. H. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5919. doi: 10.1021/cr3002092
- (5) Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 1522. doi: 10.1021/es00021a001
- (6) Choi, S. K.; Kim, S.; Lim, S. K.; Park, H. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16475. doi: 10.1021/jp104317x
- (7) Luan, Y. B.; Feng, Y. J.; Wang, W. X.; Xie, M. Z.; Jing, L. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 2655. [栾云博, 冯玉杰, 王文欣, 谢明政, 井立强. 物理化学学报, **2013**, *29*, 2655.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201310141
- (8) Chen, X. B.; Liu, L.; Yu, P. Y.; Mao, S. S. *Science* **2011**, *331*, 746.
- (9) Wang, W.; Ni, Y.; Lu, C. H.; Xu, Z. Z. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8286. doi: 10.1039/c2ra21049e
- (10) Pei, Z. X.; Ding, L. Y.; Lin, H.; Weng, S. X.; Zheng, Z. Y.; Hou, Y. D.; Liu, P. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 10099. doi: 10.1039/c3ta12062g
- (11) Grabstanowicz, L. R.; Gao, S.; Li, T.; Rickard, R. M.; Rajh, T.; Liu, D. J.; Xu, T. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3884. doi: 10.1021/ic3026182
- (12) Zuo, F.; Wang, L.; Wu, T.; Zhang, Z. Y.; Borchardt, D.; Feng, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11856. doi: 10.1021/ja103843d
- (13) Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, *293*, 269. doi: 10.1126/science.1061051
- (14) Yin, W. J.; Tang, H.; Wei, S. H.; Al-Jassim, M. M.; Turner, J.; Yan, Y. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 045106.
- (15) Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Itoh, H.; Asai, K. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 454. doi: 10.1063/1.1493647
- (16) Khan, M. M.; Ansari, S. A.; Pradhan, D.; Ansari, M. O.; Han, D. H.; Lee, J.; Cho, M. H. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 637.
- (17) Gan, Y. P.; Qin, H. P.; Huang, H.; Tao, X. Y.; Fang, J. W.; Zhang, W. K. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 403. [甘永平, 秦怀鹏, 黄辉, 陶新永, 方俊武, 张文魁. 物理化学学报, **2013**, *29*, 403.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201211022
- (18) Valentin, C. D.; Pacchioni, G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20543. doi: 10.1021/jp9061797
- (19) Hoang, S.; Berglund, S. P.; Hahn, N. T.; Bard, A. J.; Mullins, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3659. doi: 10.1021/ja211369s
- (20) Zhu, Q.; Peng, Y.; Lin, L.; Fan, C. M.; Gao, G. Q.; Wang, R. X.; Xu, A. W. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4429. doi: 10.1039/c3ta14484d
- (21) Zou, X. X.; Liu, J. K.; Sun, J.; Zuo, F.; Chen, J. S.; Feng, P. Y. *Chem. -Eur. J.* **2013**, *19*, 2866. doi: 10.1002/chem.201202833
- (22) Yu, X. M.; Kim, B.; Kim, Y. K. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2479. doi: 10.1021/cs4005776
- (23) Kumar, C. P.; Gopal, N. O.; Wang, T. C.; Wong, M. S.; Ke, S. C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5223.
- (24) Luan, Y. B.; Jing, L. Q.; Xie, M. Z.; Shi, X.; Fan, X. X.; Cao, Y.; Feng, Y. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1352. doi: 10.1039/c1cp22907a
- (25) Cui, H. Q.; Cao, Y.; Jing, L. Q.; Luan, Y. B.; Li, N. *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 318. doi: 10.1002/cplu.v79.2
- (26) Liu, T.; You, H.; Chen, Q. W.; Wang, Z. C. *Environ. Sci.* **2009**, *30*, 2560. [刘婷, 尤宏, 陈其伟, 汪志超. 环境科学, **2009**, *30*, 2560.]