

铈掺杂 WO_3 的表征及其光解水催化性能的研究

杜俊平 陈启元 赵 娟 李 洁*

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 采用固相烧结法制备了掺杂不同量铈的 WO_3 催化材料,并用 XRD,XPS,DRS 和 PL 光谱对样品进行了表征,主要考察了铈含量和焙烧温度对 WO_3 的性质及光催化分解水制氧活性的影响,初步探讨了样品的 PL 光谱与其光催化分解水制氧活性的关系。结果表明,铈的掺杂可以使 WO_3 的光谱响应范围向可见光区拓展。铈的掺杂没有引发新的荧光现象,适量铈的掺杂能够增强催化剂样品的荧光强度。在可见光辐射下进行光催化分解水制氧,于 600 $^{\circ}\text{C}$ 处理的掺杂铈为 0.05%(wt)的 WO_3 催化剂的催化活性最高,此时催化剂的析氧速率比未掺杂 WO_3 提高了 1.5~1.7 倍。研究表明,样品的光催化活性与其 PL 信号强度顺序一致,即 PL 信号越强,光催化活性越高。

关键词: 铈掺杂三氧化钨; 光催化; 水分解

中图分类号: O612.6; O643.36+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)06-1005-06

WO_3 Doped with Ce: Characterization and Photocatalytic Properties for Water Splitting

DU Jun-Ping CHEN Qi-Yuan ZHAO Juan LI Jie*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: WO_3 samples doped with different mass fractions of Ce were prepared by the solid-state sintering method and characterized by XRD, XPS, DRS and PL spectroscopy. The effects of Ce doping amount and calcination temperature on the properties and photocatalytic activity for oxygen evolution were investigated. The relationship between PL spectra and photocatalytic activity for oxygen evolution was discussed. The results showed that the doping of Ce made the optic response range of WO_3 samples expanded to the visual light. The doping of Ce would not lead to new PL peaks, but an appropriate Ce doping could increase the PL intensity. WO_3 samples doped with 0.05%(wt) Ce calcined at 600 $^{\circ}\text{C}$ exhibited excellent photocatalytic activity for water splitting to oxygen under the visible radiation, at which the rate for oxygen evolution of Ce/ WO_3 was 1.5~1.7 times higher than that of undoped WO_3 . The results also showed that the photocatalytic activity order of samples was the same as that of their PL intensity i.e. the stronger the PL intensity, the higher the photocatalytic activity.

Key words: Ce-doped tungsten trioxide; photocatalysis; water decomposition

近年来随着半导体光催化研究的快速发展,三氧化钨作为光解水催化材料引人注目。Gratian 等^[1]对三氧化钨光催化活性的研究发现, WO_3 可光解水产氧,可见光辐射下其最佳产氧约为 $79.9 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$;Gao 等^[2]研究了烧结气氛对 WO_3 光解水催化活性的影响,发现通过化学位控制可显著提高 WO_3 光

催化活性的稳定性;Sayama 等^[3]研究了 WO_3 在 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 组成的氧化还原系统中的光催化性能,发现 WO_3 可实现 H_2O 的完全光解,该系统在紫外光辐射下其最佳产氧约为 $75.4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$;Bamwenda 等^[4]研究了类似的 $\text{WO}_3\text{-Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 系统,依靠 WO_3 的作用,同样可实现分步析氧析氢反应的耦合,促进

收稿日期:2007-01-14。收修改稿日期:2007-04-13。

国家“863”资助项目(No.2002AA327140)、教育部新世纪优秀人才支持计划(No.NCET.05.0691)。

*通讯联系人。E-mail: cqy@mail.csu.edu.cn

第一作者: 杜俊平,男,24岁,硕士研究生;研究方向:无机功能材料。

H₂O 的光解为氢气和氧气。英国著名的 TandmCell 光解水系统也采用 WO₃ 作为产氧催化剂。尽管 WO₃ 的光催化分解水析氧引起了人们极大的兴趣,但到目前为止可见光辐射下其光解水产氧速率没有超过 80 μmol·L⁻¹·h⁻¹。如何提高 WO₃ 的光解水催化性能成为光催化领域的研究热点之一。

大量研究表明掺杂是提高 WO₃ 光催化活性的有效手段^[5-8]。稀土元素具有特殊的 *f* 电子层结构,易产生多电子组态,其氧化物具有多晶型、强吸附选择性、热稳定性好和电子型导电性等特点,在光学、电子学以及催化剂领域有着广泛的应用^[9]。Liu 等^[9]的究表明,Tb³⁺离子的掺杂能够使 WO₃ 的光吸收频率范围扩大,在可见光区的吸收强度增大,从而获得较高的可见光利用率和光催化降解罗丹明 B 的效率。Zou 等^[8]认为稀土离子的掺杂能够提高 WO₃ 光催化降解甲醛的性能,掺杂离子的种类和用量强烈地影响催化剂表面或晶格中光生 e⁻/h⁺ 的复合几率和界面电荷转移效率。然而,关于稀土离子掺杂在 WO₃ 光催化分解水析氧方面的研究目前尚未见文献报道。

本工作采用固相烧结法制备了掺杂不同含量 Ce 的 WO₃ 超细粉体材料,并利用 XRD, XPS, DRS 和 PL 光谱对样品进行了表征,通过与未掺杂 WO₃ 样品的对比,考察了焙烧温度和掺杂含量对掺杂 Ce 的 WO₃ 粒子性质以及光催化分解水析氧活性的影响,并探讨了催化剂样品的 PL 光谱与其光催化分解水析氧活性的关系。实验表明,可见光辐射下掺杂 Ce 的 WO₃ 光解水产氧速率高达 154 μmol·L⁻¹·h⁻¹,该结果尚未见其他文献报道。在掺杂 Ce 的 WO₃ 粒子体系中,可以利用 PL 光谱初步快速地评估样品的光催化活性,即 PL 光谱信号越强,其光催化活性越高。

1 实验部分

1.1 掺杂 Ce 的 WO₃ 样品的制备

采用固相烧结法制备 Ce 掺杂 WO₃ 系列催化剂。实验所用的超细 WO₃ 是利用固相法自制,其制备过程详见参考文献^[10]。按照质量百分含量(以 $m_{\text{Ce}}/m_{\text{WO}_3} \times 100\%$ 计算)为 0%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.5%, 1.0%, 2.4% 的比例,将一定量的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 有机溶剂水溶液与 1.0 g WO₃ 混合,于玛瑙研钵中研磨 30 min 后在 200 W 红外灯下缓慢烘干获得前驱体。将前驱体在 500~650 °C 范围内焙烧 4 h,可获得不同 Ce 掺杂量的 WO₃ 超细粉体光催化剂。

如不特别说明,以下均表示为 Ce/WO₃。

1.2 样品表征方法

采用日本理学 D/max2250 全自动转靶 X 射线衍射仪检测样品的晶型,测试条件为:工作电压 40 kV,工作电流 300 mA, Cu 靶 Kα 辐射 (λ = 0.154 56 nm),石墨单色器;采用英国 Kratos 公司 XSAM800 电子能谱仪测定样品的表面组成,其分析条件:激发源为 Mg Kα,能量为 1 253.6 eV, 16 mA × 12 kV,分析器模式为 FRR 中分辨,分析室真空度优于 5 × 10⁻⁷ Pa,以沾污碳 C1s = 284.7 eV 为能量参考;采用北京普析通用 TU-1901 紫外可见分光光度计(带 IS19-1 积分球, BaSO₄ 为参比标准白板)对样品进行紫外可见漫反射光谱(DRS)分析;采用日立 F-4500 型荧光光谱仪测试样品的光致发光(PL)性能;采用 SP-2305 型气相色谱仪检测光催化反应气相产物成份,其分析条件:色谱柱固定相为 0.5 nm 的分子筛(60~80 目即 177~250 μm),内径为 3 mm,不锈钢柱长 2 m,柱温 60 °C,进样口温度 150 °C,载气为氩气,柱头压为 0.1 MPa,检测器为 TCD,检测器温度 130 °C。

1.3 样品的光催化活性评价

反应装置采用自制的内置光源中空夹套式石英反应器(约 560 mL)。光源是主频为 500 nm 的 250 W 氙灯(平均光照强度为 150 000 lx)。反应前将 560 mL 的蒸馏水煮沸 20 min 以尽量除去反应体系中的空气,待其冷却至室温后加入到反应装置中,同时加入 2.0 g 的催化剂样品,控制反应的 pH 值为 2.0,电子接受体 Fe³⁺ 的浓度为 16.0 mmol·L⁻¹。采用磁力搅拌器使催化剂保持悬浮,利用外部的循环水控制反应体系温度在室温,产生的气体通过气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 掺杂 Ce 的 WO₃ 样品的晶体结构

图 1 给出了 0.2% Ce/WO₃ 样品于 500、600、650 和 700 °C 焙烧 4 h 后样品的 XRD 结果。实验结果表明,经 500、600、650 °C 焙烧后样品均未出现 Ce 相应物相的特征峰,掺杂没有引起 WO₃ 晶型的变化,各样品都为单斜晶型。分析认为, W⁶⁺ 和 Ce³⁺ 的离子半径分别为 62 pm 和 103.4 pm,由于 Ce 的离子半径明显大于 W⁶⁺ 的,所以 Ce 可能很难取代 W 进入 WO₃ 晶格, Ce 可能以氧化物小团簇的形态均匀地弥散在 WO₃ 微晶隙间或存在于 WO₃ 晶粒的表面。样

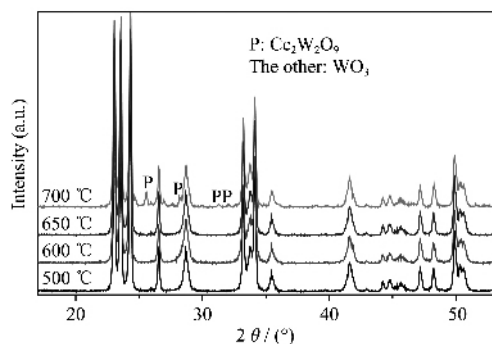
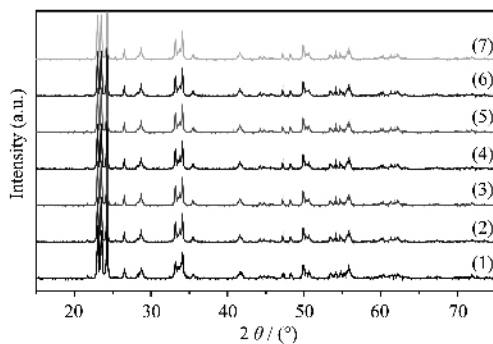


图1 不同焙烧温度下 0.2% Ce/ WO_3 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of 0.2% Ce/ WO_3 calcined at different temperatures

品经 700 °C 焙烧后,出现了 $\text{Ce}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 的特征衍射峰,这可能是因为 Ce 进入 WO_3 微晶隙间,高温焙烧时,Ce、O 和 W 成键,形成了 $\text{Ce}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 所致。光解水催化实验表明,当样品中形成 $\text{Ce}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 时催化性能显著降低。

图 2 为 600 °C 焙烧条件下不同 Ce 掺杂量样品的 XRD 分析结果,从图中可以看出,掺杂样品的特征衍射峰基本没有发生变化,利用谢乐公式估算样品的微晶尺寸。掺杂前后样品的微晶粒度基本上没有发生变化,保持在 41~45 nm 之间。根据公式^[15]: $\varepsilon = \Delta d/d = \beta/(4\tan\theta)$ (其中 ε 为晶格畸变率, β 是主要 XRD 衍射峰的半高宽),可估算掺杂样品的晶格畸变。计算表明,掺杂量为 0.05%,0.1%,0.2%,0.3%,经 600 °C 焙烧后,样品的晶格畸变率约为 0.194,0.190,0.190 和 0.188。可见,掺杂导致样品的晶格发生一定的畸变,且畸变程度与掺杂量成反比,掺杂量为 0.05%,0.1%时畸变大于掺杂量为 0.2%,0.3%的样品。畸变



(1) 0, (2) 0.05%, (3) 0.1%, (4) 0.3%, (5) 0.5%, (6) 1.0%, (7) 2.4%

图2 600 °C 焙烧条件下不同量 Ce 掺杂的 WO_3 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of WO_3 doped with different amounts of Ce calcined at 600 °C

不仅引入缺陷,而且会导致表面氧空位增加。

2.2 掺杂样品表面性质的 XPS 谱分析

图 3 为经 600 °C 焙烧的纯的 WO_3 和 0.05% Ce 掺杂的 WO_3 样品的 XPS 全谱图。由图 3 可以看出,两种粒子表面主要含有 W 和 O 两种元素。结果表明,W4f 的电子结合能是 36.27 eV,O1s 的电子结合能是 530.25 eV。复合粉体的 XPS 图谱中没有检测出粒子表面 Ce 在 882 eV 附近的特征峰,说明在样品表面 Ce 的含量极低,说明掺杂的 Ce 可能以氧化物小团簇的形态高度弥散于 WO_3 微晶隙间而不是表面,与 XRD 的分析结果相吻合。

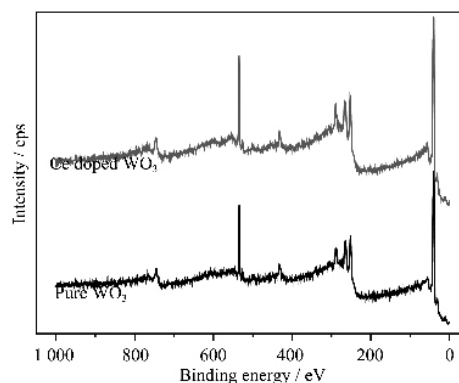


图3 纯 WO_3 和 0.05% Ce/ WO_3 样品的 XPS 全谱

Fig.3 XPS spectra of pure WO_3 and 0.05% Ce/ WO_3

对样品表面钨物种的 W4f 进行拟合处理(见图 4)的结果表明,样品表面的钨物种以 W^{6+} 和 W^{5+} 两种形态存在。在纯 WO_3 催化剂样品表面 35.42 eV 和 37.42 eV 分别对应于 W^{6+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$,占 94.26%;34.50 eV 和 36.50 eV 分别对应于 W^{5+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$,占 5.74%。在 0.05% Ce/ WO_3 催化剂样品表面 35.42 eV 和 37.42 eV 分别对应于 W^{6+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$,占 93.20%;34.50 eV 和 36.50 eV 分别对应于 W^{5+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$,占 6.80%。由上述结果可知,Ce 掺杂导致 WO_3 催化剂样品表面 W^{5+} 含量略有增加。这可能是掺杂离子容易在 WO_3 晶格表面发生氧化还原反应,然后通过扩散产生氧空位,从而使氧空位的含量增加,使 W^{5+} 的含量增加。Huang 等^[12]对 $\text{TiO}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 复合体系研究时,曾提出过类似的观点。

O 元素的 XPS 图(见图 5)是不对称的,说明粒子表面的氧物种不是由单一的晶格氧组成(529.90 eV),至少还应含有吸附氧(530.95 eV)。为此,对样品表面氧物种的 O1s 峰进行拟合处理(见图 5),拟合结果列于表 1。结果表明,样品表面的氧物种以晶格氧和吸附氧两种形态存在,Ce 掺杂导致 WO_3

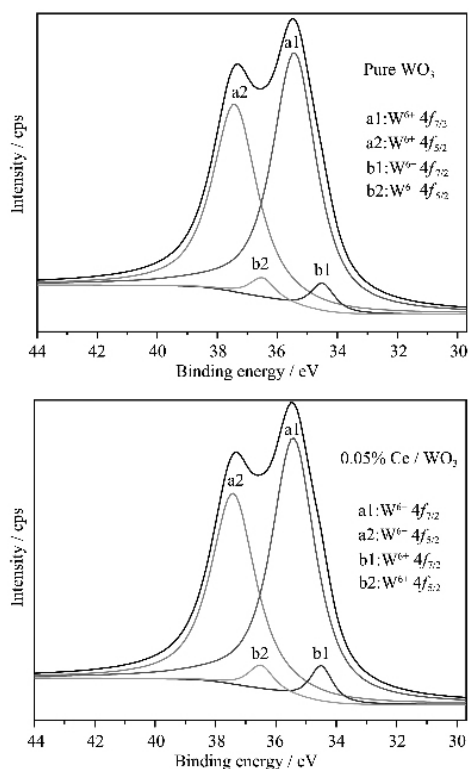


图 4 纯 WO_3 和 0.05% Ce/WO_3 样品 $\text{W}4f$ 的 XPS 谱
Fig.4 XPS spectra of the $\text{W}4f$ region for the surface of pure WO_3 and 0.05% Ce/WO_3

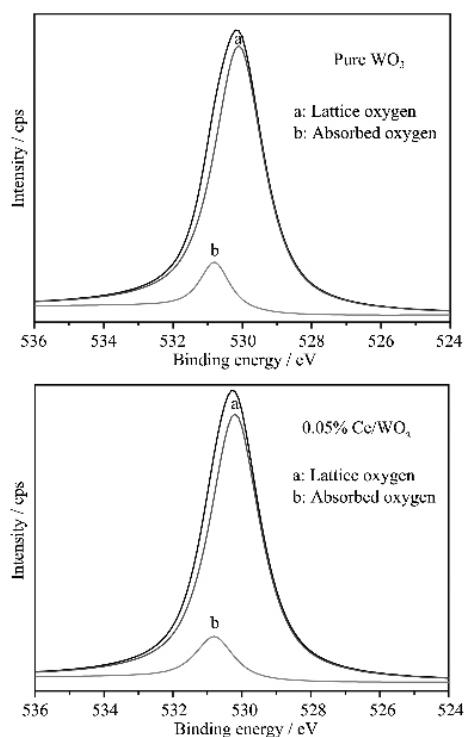


图 5 纯 WO_3 和 0.05% Ce/WO_3 样品 $\text{O}1s$ 的 XPS 谱
Fig.5 XPS spectra of the $\text{O}1s$ region for the surface of pure WO_3 and 0.05% Ce/WO_3

表 1 不同样品表面氧物种的 XPS 谱拟合结果
Table 1 Curve fitting results of XPS spectra for the oxygen species on the surface of samples

Sample	Eb /eV (O / %)	
	O1s(Lattice oxygen)	O1s(Adsorbed oxygen)
pure WO_3	529.98(90.73)	530.84(9.27)
0.05% Ce/WO_3	529.98(89.57)	530.83(10.43)

催化剂样品表面吸附氧含量增加,晶格氧含量减少,即氧缺陷增加,与 $\text{W}4f$ 的分析结果相一致。另外,由于氧缺陷带正电荷,所以多的氧缺陷含量可以相应地减少自由电子的含量;同时,表面氧缺陷含量的增加可以提高电子与表面吸附物质的氧化反应,即增加了界面电子的迁移速率,可以使 Ce/WO_3 催化剂表面产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2$,大大提高了催化剂样品的光催化活性^[6]。故这种掺杂型 Ce/WO_3 催化剂既有利于抑制电子-空穴复合过程,同时由于内部 Ce 的存在,使其更加容易被可见光激发。

2.3 掺杂样品的 UV-Vis 漫反射光谱性质

图 6 为 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧条件下不同量 Ce 掺杂的 WO_3 样品的 UV-Vis 漫反射光谱(DRS)图。由图 6 可知,在 200~250 nm 和 350~400 nm 范围内,不同量 Ce 掺杂的各催化剂样品的反射率基本相同,但在 250~350 nm 范围内 Ce/WO_3 的反射率明显高于纯 WO_3 。所以,纯 WO_3 对紫外光的响应优于 Ce/WO_3 。在 400~700 nm 的可见光范围内, Ce/WO_3 样品的反射率明显小于纯 WO_3 的,反射率的减小意味着对可见光吸收的加强,即 Ce/WO_3 催化剂样品的吸光性能明显得以改善。这可能部分是掺杂使样品形成了掺杂能级,其能够捕获光生电子或空穴,抑制二者的复

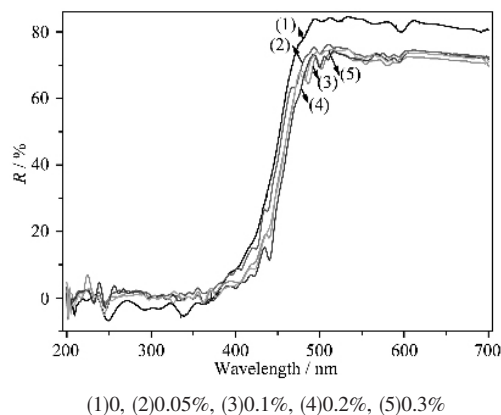


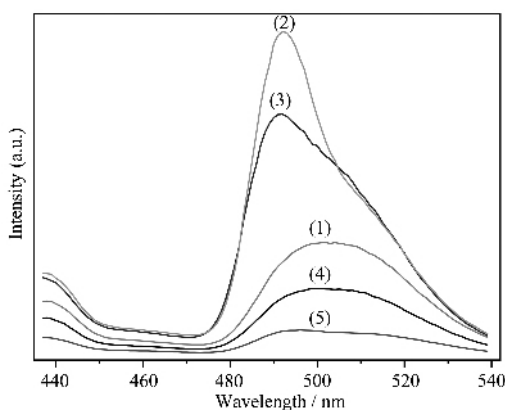
图 6 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧条件下不同量 Ce 掺杂的 WO_3 样品的 UV-Vis 漫反射光谱图

Fig.6 UV-Vis diffused reflectance spectra of WO_3 doped with different amounts of Ce calcined at 600 $^{\circ}\text{C}$

合湮灭^[17]。此外,掺杂使体系的氧缺位增加,而氧缺位具有束缚电子的能力^[13],因而在 400~700 nm 范围内,掺杂催化剂的光吸收性能可望增强。

2.4 WO_3 及不同 Ce 掺杂量 WO_3 样品的光致发光性质

光致发光光谱(PL)是检测半导体固相材料光学性质的有效方法,能够反映半导体中光生载流子的诱捕、迁移、传递的效率、电子-空穴对的再复合以及表面结构如氧空位和缺陷等的信息。图 7 为激发波长为 412 nm 条件下纯的 WO_3 和不同 Ce 掺杂量 WO_3 样品的 PL 光谱。实验结果表明,在激发波长 412 nm 下,掺杂 Ce 的 WO_3 样品能够呈现出与纯的相似的 PL 光谱,但掺杂后 PL 光谱的强度显著增强,并明显蓝移,说明 Ce 的掺杂没有引起新的发光现象,但是可以对 PL 光谱的强度和发光频率产生显著的影响。PL 信号与粒子表面态参与电子跃迁有关,而表面态主要是由粒子表面的氧空位和缺陷引起的。氧空位能够束缚电子形成激子,从而在带隙中靠近导带底形成激子能级,并产生激子发光带^[14]。掺杂虽不能引起新的发光现象,但是 XPS 分析表明掺杂能够影响 WO_3 表面 W^{6+} 、 W^{5+} 的含量及氧缺位状况,使其表面上 W^{5+} 的含量及氧空位或缺陷增加,以至于导致 PL 信号增强。本实验中掺 Ce 量为 0.05% 时,PL 信号最强。如果增加 Ce 的含量,PL 信号反而下降,甚至可能比纯的强度还低。这可能是由于当掺杂含量过高时,Ce 掺杂能级成为了电子-空穴对的再复合中心^[12]或导致样品接受光照的有效面积减小。因此,Ce 的掺杂存在一个饱和值,过量的 Ce 掺



(1)0, (2)0.05%, (3)0.1%, (4)0.2%, (5)0.5%

图 7 600 °C 焙烧条件下不同量 Ce 掺杂的 WO_3 样品的 PL 光谱图

Fig.7 PL profiles of WO_3 doped with different amounts of Ce calcined at 600 °C

杂也可能导致 PL 信号的强度下降。

2.5 Ce/WO_3 光解水析氧的催化活性

2.5.1 Ce 掺杂量对 WO_3 光催化活性的影响

图 8 为 600 °C 焙烧条件下不同量 Ce 掺杂的 WO_3 样品光催化分解水制氧活性。从图中可以看出,Ce 掺杂能够影响 WO_3 催化剂的光催化活性。Ce 掺杂量为 0.05%,0.1% 时,样品的光催化分解水制氧速率为 $154 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $138 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 是未掺杂 WO_3 的 1.7 倍和 1.5 倍,但当 Ce 的掺杂量超过 0.1% 时,催化剂的活性反而降低。因此本实验中 Ce 的最佳掺杂量为 0.05%。

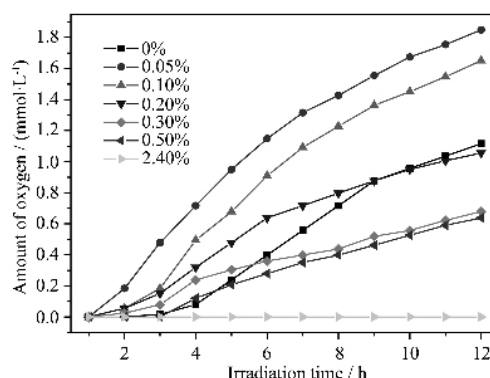


图 8 600 °C 焙烧条件下不同量 Ce 掺杂的 WO_3 样品光催化分解水制氧活性

Fig.8 Photocatalytic activity of WO_3 doped with different amounts of Ce calcined at 600 °C for water decomposition to oxygen

分析认为,Ce 掺杂能够使 WO_3 样品的能带结构发生改变而形成掺杂能级,其能够捕获光生电子或空穴,抑制二者的复合湮灭,因此使 WO_3 的光催化活性提高。此外,金属离子掺杂能在 WO_3 晶格中引入缺陷位置,缺陷位置成为电子-空穴的陷阱从而延长其寿命,因此提高了催化剂的光催化活性。但是当掺杂量超过饱和值时,样品虽然具有较多的活性位,但是金属离子可能成为电子-空穴的复合中心,从而增大电子与空穴的复合几率,催化剂的光催化活性下降。

2.5.2 焙烧温度对催化剂光催化活性的影响

由图 9 可知 0.1% Ce/WO_3 样品经 500,550 和 600 °C 焙烧后,样品的光催化制氧活性依次升高,这可能是温度升高有利于 Ce 掺杂进入 WO_3 催化体系以及提高 WO_3 的结晶度有关。但当焙烧温度超过 600 °C 时,样品的光催化活性降低,这是因为样品的比表面积随焙烧温度的升高而降低,催化剂的表面活性位减少;另外,焙烧温度升高会使催化剂样品的

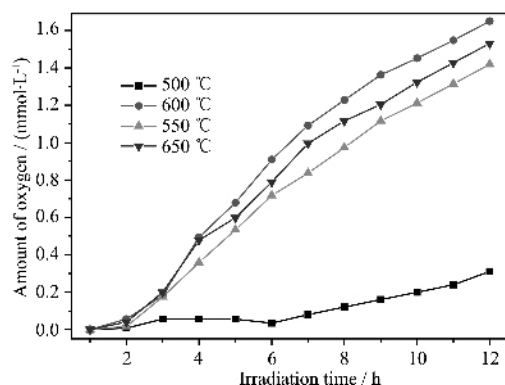


图9 不同焙烧温度下 0.1% Ce/WO₃ 样品光催化分解水制氧活性

Fig.9 Photocatalytic activity of 0.1% Ce/WO₃ calcined at different temperatures for water decomposition to oxygen

粒径变大,使电子扩散到表面的时间延长,电子-空穴的简单复合几率增加。

3 结 论

采用固相烧结法制备系列 Ce 掺杂 WO₃ 催化材料。XRD 分析表明,Ce 进入微晶隙间没有引起 WO₃ 晶相的变化,其仍为单斜晶型;掺杂晶体畸变,少量掺杂时晶体畸变程度与掺杂量成反比。XPS 分析结果进一步说明,WO₃ 表面 Ce 元素的含量极低,所以 Ce 可能是以氧化物小团簇的形态高度弥散于 WO₃ 微晶隙间。Ce 掺杂使 WO₃ 表面 W⁵⁺ 的含量及氧缺陷增加。DRS 分析表明,Ce 掺杂能够拓展 WO₃ 对可见光的响应范围,可提高其光催化活性。光催化实验结果表明,一定量的 Ce 掺杂可提高 WO₃ 光催化活性达 1.5~1.7 倍。当掺杂量为 0.05%,焙烧温度为 600 °C 时,可见光辐射下光解水产氧速率高达 154 μmol·L⁻¹·h⁻¹。

光致发光光谱分析表明,掺杂后 PL 光谱的强度显著增强,并明显蓝移。比较催化活性与 PL 信号强度变化的规律可以发现,催化剂样品的光催化制氧活性顺序与它们的 PL 信号强度的顺序是一致的,即 PL 信号越强,光催化制氧活性越高。在光致发光过程中氧空位和缺陷能够束缚光生电子,并形成束缚激子,以至进一步发光。氧空位和缺陷的浓度越高,PL 信号越强。也就是说,样品的 PL 信号越强,意味着氧空位和缺陷的浓度高;而氧空位和缺陷在光催化过程中可能成为光生电子的捕获中心,从而抑制光生电子-空穴的复合湮灭。也就是说氧空位和

缺陷有利于样品光催化活性的提高。

参考文献:

- [1] Gratian R B, Hironori A. *Applied Catalysis A*, **2001**,**210**:181~191
- [2] GAO You-Liang(高友良), CHEN Qi-Yuan(陈启元), YIN Zhou-Lan(尹周澜), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**121**(10):1510~1514
- [3] Sayama K, Yoshida R, Kusama H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**,**277**:387~391
- [4] Bamwenda G R, Arakawa H. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2001**,**70**:1~13
- [5] LIU Hua-Jun(刘华俊), PENG Tian-You(彭天佑), XIAO Jiang-Rong(肖江蓉), et al. *Wuhan Daxue Xuebao (Engineering Journal of Wuhan University)*, **2005**,**51**(4):397~401
- [6] Wang H Y, Xu P, Wang T M. *The solid Films*, **2001**,**388**:68~72
- [7] Taylor C E, Noceti R P. *Catalysis Today*, **2000**,**55**:259~267
- [8] ZOU Li-Xia(邹丽霞), ZHONG Qin(钟秦), LIU Qing-Cheng(刘庆成). *Zhongguo Xitu Xuebao (Journal of Rare Earths)*, **2005**,**23**(5):602~607
- [9] GAO Yuan(高远), XU An-Wu(徐安武), ZHU Jing-Yan(祝静艳), et al. *Cuihua Xuebao(Chin. J. Catal.)*, **2001**,**22**:53
- [10] WEI Shao-Hong(魏少红), NIU Xin-Shu(牛新书), JIANG Kai(蒋凯). *Chuangangqi Yu Weixitong (Transducer and Microsystem)*, **2002**,**21**(11):11~13
- [11] JING Li-Qiang(井立强), FU Hong-Gang(付宏刚), WANG De-Jun(王德军), et al. *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2005**,**21**(4):378
- [12] HUANG Cui-Ying(黄翠英), YOU Wan-Sheng(由万胜), DANG Li-Qin(党利琴), et al. *Cuihua Xuebao (Chin. J. Catal.)*, **2006**,**27**(3):206
- [13] JING Li-Qiang(井立强), ZHENG Ying-Guang(郑莹光), XU Zi-Li(徐自立), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2001**,**22**(11):1885~1888
- [14] LI Dan-Zhen(李旦振), ZHEN Yi(郑宜), FU Zhi-Xian(付贤智). *Cailiao Yanjiu Xuebao(Chinese Journal of Materials Research)*, **2000**,**14**(6):639~644
- [15] YIN Li-Song(尹荔松), ZHOU Qi-Fa(周歧发), ZHAN Xin-Gui(詹新桂), et al. *Gongneng Cailiao (Funct. Mater.)*, **1999**, **30**(5):498
- [16] Carp O, Huisman C L, Reller A. *Progress in Solid Chemistry*, **2004**,**32**:33
- [17] ZHANG Jin-Long(张金龙), CHEN Feng(陈锋), HE Bin(何斌). *Photocatalysis (光催化)*. Shanghai: East China University of Science & Technology Press, **2004**.