



微乳法制备纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的结构及光催化研究

蒲玉英¹ 方建章^{*,1} 彭 峰² 李 浩²

(¹ 华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006)

(² 华南理工大学化工与能源学院, 广州 510640)

关键词: 纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; TX-100; 微乳; 结构; 光催化

中图分类号: O614.41⁺; O613.72; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)06-1045-06

Structure and Photocatalytic Activity of Nanosized $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Particles Prepared by Microemulsion

PU Yu-Ying¹ FANG Jian-Zhang^{*,1} PENG Feng² LI Hao²

(¹ School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006)

(² School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract: Nanosized TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ particles were prepared by hydrolysis of tetrabutyl titanate (TBOT) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) in the TX-100 reverse microemulsion. These particles were characterized by TG-DSC, XRD, FTIR, TEM, N_2 adsorption-desorption. Their photocatalytic activity was tested by degradation of methyl orange. The result shows that $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanoparticles are with a monodispersed spherical phase and a uniform size distribution, and TiO_2 particles are dispersed on the surface of SiO_2 . The band for Ti-O-Si vibration in FTIR was observed, the Ti-O-Si bond increased the stability of anatase TiO_2 , suppressed the phase transformation of titania from anatase to rutile. And due to the addition of SiO_2 , the average size of titania decreased from 38 nm in pure TiO_2 to 5 nm in $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. It was found, under UV light irradiation, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ particles showed higher activity than pure TiO_2 , and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ particles showed the highest photocatalytic activity on the photocatalytic decomposition of methyl orange, which was influenced by crystal structure, particle size, crystallinity and Surface area Characteristics.

Key words: nanosized $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ particles; TX-100; microemulsion; structure; photocatalysis

由于 TiO_2 具有较高的光催化活性, 无毒, 成本低, 因而成为当前光催化研究的热点。但是, TiO_2 禁带宽度为 3.2 eV, 只能吸收波长小于 387 nm 的紫外光, 而这部分紫外光仅占太阳光的 3%~5%, 对太阳光的利用率极低。另外, TiO_2 在光照下被激发产生的电子-空穴对容易复合, 致使光量子效率低。为了优

化 TiO_2 的光催化性能, 研究人员做了大量相关工作。一方面, 对 TiO_2 进行掺杂改性, 如非金属掺杂^[1-3]、贵金属掺杂^[4]、过渡金属掺杂^[5]、半导体复合(如 CdS/TiO_2 、 ZnO/TiO_2 、 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$)等^[6-8]。据文献报道^[9], 负载型 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 能提高 TiO_2 的光催化活性和沉降性能。Hong 等^[8]采用阴离子表面活性剂

收稿日期: 2006-09-27。收修改稿日期: 2007-02-27。

广东省科技计划项目(No.2005A10702002)和广东省绿色化学产品技术重点实验室开放基金(NO.GC200605)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fangjzh@snnu.edu.cn

第一作者: 蒲玉英, 女, 27 岁, 硕士生; 研究方向: 主要从事光催化材料的研究。

AOT/环己烷/水的微乳液合成了复合纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, 发现 SiO_2 的掺杂不仅提高了 TiO_2 的光催化活性, 还提高了 TiO_2 的热稳定性, 且 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (物质的量比为 90/10) 的光催化效果最佳。另一方面, 用不同的合成方法制备出纳米颗粒, 甚至小于 10 nm, 从而产生小尺寸效应, 可以减少电子-空穴对的复合。合成 TiO_2 的方法很多, 目前使用最多的是溶胶-凝胶法; 反向微乳液法是合成纳米材料的理想方法, 所用仪器设备简单, 反应条件温和, 并可控制粒径大小, 制得的纳米粒子粒径分布均匀, 因而受到研究者们的青睐。反向微乳液法可通过控制反应物在彼此隔离的小“水池”里反应而制备纳米粒子, 其中的表面活性剂就象“笼子”似的包覆在粒子表面, 从而阻止了粒子的进一步成核、增长和聚集^[10]。

本文采用非离子表面活性剂 TX-100/正己醇/环己烷/氨水的微乳液合成出纳米 TiO_2 和不同物质的量比的纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, 用 TGA-DSC、XRD、FT-IR、TEM、 N_2 吸附-脱附等手段对其进行表征, 并以偶氮染料甲基橙(MO)作为目标污染物, 讨论了在紫外光下降解 MO 时影响催化剂催化活性的主要因素。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸丁酯(TBOT), 硅酸乙酯(TEOS), 聚乙二醇辛基苯基醚(TX-100, 化学纯), 正丁醇, 环己烷, 氨水(化学纯), 乙醇, 溴化钾(光谱纯), 甲基橙, 未注明的试剂均为分析纯试剂, 蒸馏水自制。

1.2 纳米光催化剂的制备

室温下, 将环己烷、TX-100、正己醇按 70:17:13 的体积比在磁力搅拌下混合均匀, 然后滴加蒸馏水至透明, 再用少量的浓氨水调节 pH 值为 10 左右, 磁力搅拌 0.5 h, 即制得水核大小分布均一、透明的、热力学稳定的微乳液。在此微乳液中, 保持 $c_{\text{H}_2\text{O}}/c_{\text{TX-100}}$ 值为 17, $c_{\text{H}_2\text{O}}/(c_{\text{TBOT}}+c_{\text{TEOS}})$ 值为 8。然后向微乳液中以 $0.025 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度注射硅酸乙酯, 反应 3 h 后, 可观察到乳光现象; 待反应进行 36 h 后, 再注射一定量钛酸丁酯于微乳液中, 然后搅拌 12 h 直到变为乳白色。以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心分离, 倒掉上层清液, 所得产物用无水乙醇洗涤 5 次, 然后在 105°C 烘干 12 h, 再分别于一定温度下煅烧 3 h, 自然冷却, 用玛瑙研钵研磨, 即得所制备的样品, 样品分别用代号 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(n/n)$ 表示, n/n 表示 TiO_2 和 SiO_2 的物质的量比。

1.3 纳米光催化剂的分析与表征

用德国耐驰 STA449C/41G 型热重分析仪对样品进行热重-差热(TGA-DSC)分析, 以确定样品晶型转变温度; 用日本理学公司 D/max-III A 型全自动 X 射线衍射仪(XRD)测定样品的晶相结构, 辐射源 $\text{Cu K}\alpha$ 工作条件 30 kV/30 mA, 扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$, 并用 Scherrer 方程计算晶粒大小; 用日本岛津 IRPrestige-21 型傅立叶-红外光谱仪(FTIR)对样品进行表面结构分析; 采用日本电子公司 JEOL-100CXII 型透射电子显微镜(TEM)观察催化剂的外部结构和颗粒大小, 透射电镜的激发电压为 100 kV; 采用美国麦克 ASAP2020M 比表面分析仪对纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的比表面积、孔径和孔容进行表征。

1.4 光催化活性评价

光催化实验在圆形玻璃缸中进行, 紫外灯 (15 W, 主波长为 254 nm) 距离反应液液面 10 cm。室温下, 将 0.1 g 催化剂加入到 100 mL $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液中, 黑暗环境中磁力搅拌 0.5 h 以达到吸附脱附平衡, 然后开始紫外灯照射, 每隔一定时间移取适量反应液, 以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心分离, 取上层清液, 用 722S 型分光光度计在甲基橙的最大吸收波长 464 nm 处测定吸光度。以甲基橙的降解率来评价催化剂的光催化活性。

$$\text{降解率的计算: } D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%, \text{ 是甲基橙溶}$$

液未光照时的吸光度, 是甲基橙溶液在光照 t 时刻的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 表征

2.1.1 TG-DSC 分析

图 1 为 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ 的热重-差热分析图。从 TG 曲线可以看出: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的失重有 3 个台阶, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的重量在低于 100°C 时减轻较少, 仅 2%, 这主要是物理吸附水的挥发; 在 $100 \sim 340^\circ\text{C}$ 温度范围内, 重量迅速减少了 20%, 可归属于表面活性剂 TX-100 的分解; 而在 $340 \sim 500^\circ\text{C}$ 温度范围内, 重量减少了 12%, 主要归结为残留表面活性剂和残留 -OH 的去除, 然后加热直到 900°C 为止, 样品重量没有明显的变化。

在 DSC 曲线中, 在 340 、 450 和 550°C 附近分别出现了放热峰。通过分析得知, 340°C 和 450°C 放热峰是残留表面活性剂和残留 -OH 的分解所致。而在

550 $^{\circ}\text{C}$ 没有失重, 此温度出现的放热峰可归属于 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 由无定型相向锐钛矿型转变。

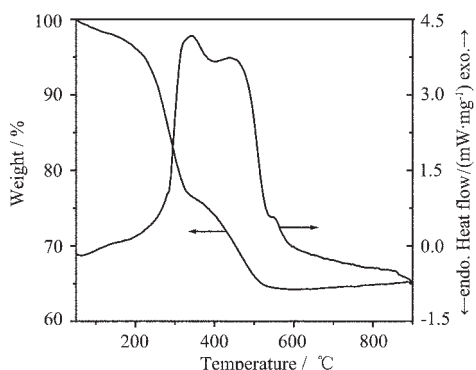


图1 用TX-100表面活性剂合成纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ 的热重-差热分析图

Fig.1 TG-DSC curves of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ particles synthesized using TX-100 as a surfactant

2.1.2 FTIR 分析

图2是在600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的不同物质的量比 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 在4000~400 cm^{-1} 范围内的红外光谱图。据报道^[10], 在3416 cm^{-1} 和1630 cm^{-1} 处的红外吸收带, 是 H_2O 和 O-H 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰。而波数为956 和1101 cm^{-1} 的红外吸收峰可归属于 Si-O-Ti 的振动吸收峰和 Si-O-Si 的非对称性伸缩振动吸收峰。根据文献报道^[11], 在800 cm^{-1} 和474 cm^{-1} 处的吸收峰分别是 Si-O-Si 的对称性伸缩振动吸收峰和变形伸缩振动吸收峰。随 SiO_2 含量的增加, Si-O-Si 在1101、800 和474 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐增强, 由此可见, 随 SiO_2 含量的增加, 裸露的 SiO_2 越来越多。

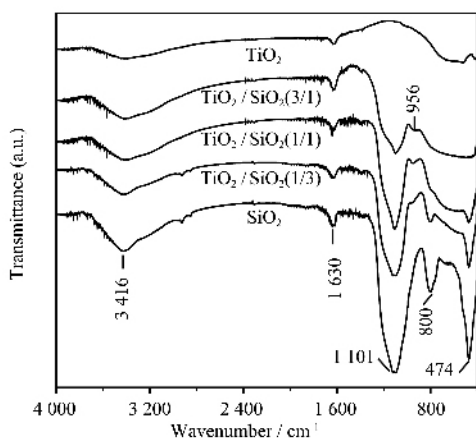


图2 600 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧的纯 TiO_2 和不同物质的量比 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的 FTIR 光谱

Fig.2 FTIR spectra of the pure TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanoparticles calcined at 600 $^{\circ}\text{C}$

2.1.3 XRD 分析

图3是纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ (a) 和 TiO_2 (b) 在不同焙烧温度时的 XRD 图。在100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥的样品均为无定型, 纯 TiO_2 在较低温度下是以锐钛矿相存在, 在400 $^{\circ}\text{C}$ 出现了金红石相, 在700 $^{\circ}\text{C}$ 完全转化为金红石; 而 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 在700 $^{\circ}\text{C}$ 未出现金红石相, 在800 $^{\circ}\text{C}$ 时也仅有少量的金红石相出现; 同时, 直到900 $^{\circ}\text{C}$ 也没出现 SiO_2 的特征衍射峰, 说明 SiO_2 仍然是以无定型存在。 SiO_2 和 TiO_2 之间存在着相互作用, SiO_2 周围的 Si-O-Ti 对 TiO_2 的锐钛矿晶型起到稳定作用^[12], 从而抑制 TiO_2 锐钛矿向金红石型的转变, 增加了热稳定性, 因此可在更高的温度下焙烧, 使 TiO_2 的结构更加有序, 减少体相缺陷, 从而得到高结晶度的锐钛矿型 TiO_2 , 这和文献结果一致^[8]。

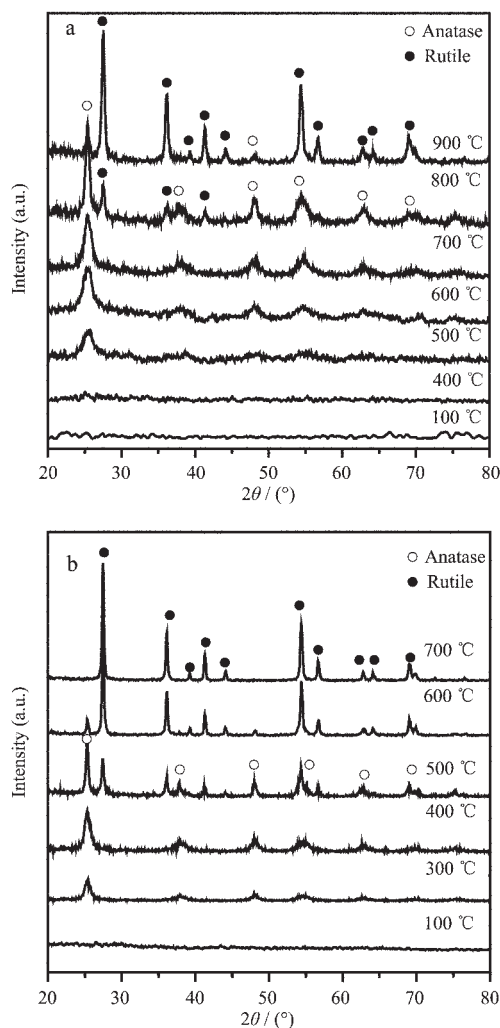


图3 纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ (a) 和 TiO_2 (b) 在不同焙烧温度下的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ (a) and TiO_2 (b) nanoparticles calcined at different temperatures

另外,随着焙烧温度的升高,特征衍射峰宽度明显变窄,由此可说明随着焙烧温度的升高,晶粒快速生长,从而粒径增大。通过 Scherrer 方程计算出样品中 TiO_2 晶粒大小如表 1 所示,纯 TiO_2 在焙烧温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 到 700 $^{\circ}\text{C}$ 粒径从 11 nm 增加到 39 nm,而 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 在此焙烧温度范围粒径仅从 4 nm 增加到 6 nm,焙烧温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ 时,粒径仅为 14 nm,由此也可说明 SiO_2 的负载可阻止 TiO_2 粒子长大,从而减小 TiO_2 的晶粒尺寸。

2.1.4 TEM 分析

图 4 是 TiO_2 和不同物质的量比的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的透射电镜图。由图可看出,用 TX-100/正己醇/环己烷/水微乳体系制备 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 呈单分散状态,颗粒分布均匀,纯 TiO_2 粒径为 38 nm, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

复合样品中,根据制备的条件可判断,成球形的是 SiO_2 ,随 SiO_2 含量的增加,球体的粒径从 54 nm 增大到 77 nm;球表面的小颗粒为 TiO_2 ,比纯 TiO_2 粒径小很多。由此可见, SiO_2 的添加,能抑止 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 中的 TiO_2 晶粒粒径的增长,而且随 SiO_2 含量的增加, TiO_2 晶粒粒径稍有减小,粒径分别为 5、4.5 和 4 nm。

2.1.5 N_2 吸附-脱附分析

测定了主要实验样品的比表面积,结果如表 2 所示。从表 2 可以看出, SiO_2 的加入会导致纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比表面积比纳米 TiO_2 的比表面积大,但是从测试结果可以发现,随着 SiO_2 的含量从 1/3 增加到 3/1,纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的比表面积从 $157.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小至 $95.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 孔容则随着 SiO_2 的含量从 0 增加

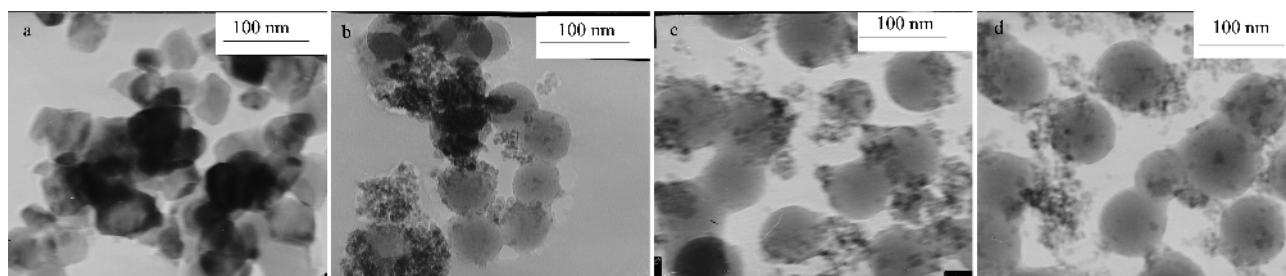
表 1 从 XRD 图得到 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ 和 TiO_2 在不同温度下焙烧后的结构和粒径

Table 1 Characteristics of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ and TiO_2 nanoparticles calcined at different temperatures from XRD patterns

Calcination temperature / $^{\circ}\text{C}$	TiO_2		$\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2(1/1)$	
	Structure	Crystallite size / nm	Structure	Crystallite size / nm
300	A	9	-	-
400	A	11	-	-
500	A/R	25 / 28	A	4
600	R/A	36 / 34	A	4.5
700	R	39	A	6
800			A/R	11 / 13
900			R/A	19 / 14

A: anatase, R: rutile.

Crystallite size was obtained by Scherrer equation.



(a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(3/1)$, (c) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$, (d) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/3)$

图 4 600 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧的纯 TiO_2 和不同物质的量比 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of pure TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanoparticles calcined at 600 $^{\circ}\text{C}$

表 2 600 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧的纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的比表面积、孔径和孔容表征

Table 2 BET surface area, pore volume, pore size of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanoparticles calcined at 600 $^{\circ}\text{C}$

Catalyst	Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size / nm
TiO_2	20.4	0.11	28.74
$\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2(3/1)$	157.7	0.19	4.75
$\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2(1/1)$	113.0	0.25	8.78
$\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2(1/3)$	95.5	0.32	13.25

到 3/1, 相应地从 $0.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $0.32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; 同时, SiO_2 的加入会导致纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 孔径比纳米 TiO_2 的孔径显著减小, 随着 SiO_2 的含量从 1/3 增加到 3/1, 纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的孔径从 4.75 nm 增加到 13.25 nm。

2.2 光催化性能测试

TiO_2 和不同物质的量比的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的光催化活性通过在紫外光照射下对甲基橙的降解率来评价。如图 5 所示, 负载 SiO_2 的催化剂光催化效果比纯 TiO_2 好, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ 表现出最高的光催化活性, 纯 TiO_2 的光催化活性最低。从 XRD 分析可知, 纯 TiO_2 在 600 °C 基本上是金红石型, 而 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 在 600 °C 都是锐钛矿型, 根据文献报道^[13], 金红石带隙能比锐钛矿相小, 光生电子-空穴对易复合, 锐钛矿光催化活性相应高于金红石相。从 TEM 照片看, 纯 TiO_2 的粒径比 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 中的 TiO_2 粒径大得多, 由于小尺寸效应, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比纯 TiO_2 表现出更高的光催化活性^[14]。

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的光催化效果并不是随 TiO_2 的含量

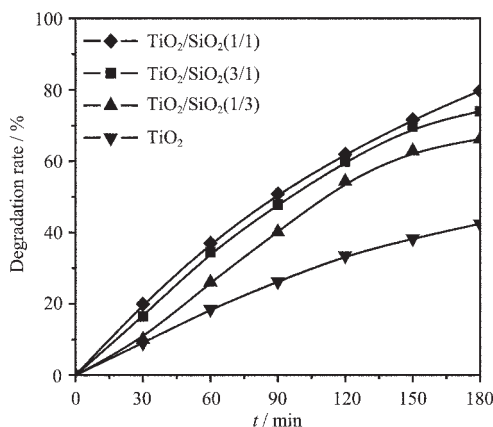


图 5 600 °C 下焙烧的 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 对甲基橙的降解率随时间的变化

Fig.5 Degradation rate of MO over TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanoparticles calcined at 600 °C

增加而增加, 当其物质的量比为 1:1 时, 光催化效果最好。从 TEM 图中可看出, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的物质的量比为 3:1 时, TiO_2 虽然较多的聚集在球形 SiO_2 的表面, 但是内部的 TiO_2 并未与污染物充分接触, 未能起到光催化的作用, 从而影响了其光催化性能; 而 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的物质的量比为 1:3 时, TiO_2 的有效质量相对减少, 因此降低了光催化效果。结合表 2 的数据发现, 比表面积从 $20.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $113.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 催化剂的催化效果相应地增加, 进一步增加比表面

积到 $157.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 光催化效果反而下降, 综合分析催化剂的表面性质发现, 当 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的物质的量比为 1:1 时, 光催化效果最好。由于催化剂吸附性质与催化活性之间的关系非常复杂, 作者将在以后的工作中进一步展开研究。

图 6 是纯 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ 在不同温度下紫外光照射 3 h 的光催化活性比较。随焙烧温度的升高, 各自的光催化活性先升高后降低; 从 XRD 分析可知, 焙烧温度不同, TiO_2 晶型不同, 随焙烧温度的升高, TiO_2 晶型由无定型转变为锐钛矿型, 然后转变为金红石型, 纯 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ 分别在 400 °C 和 700 °C 时是锐钛矿晶型, 且结晶度最好, 同时也表现出各自最好的光催化活性, 但纯 TiO_2 的光催化活性不及 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ 。根据文献报道^[15], SiO_2 的加入增加 TiO_2 的热稳定性, 提高 TiO_2 锐钛矿型向金红石型转变温度, 由此可在更高的焙烧温度下制备结晶度高的锐钛矿型 TiO_2 , 有效地减少充当复合中心的体相缺陷, 从而提高光催化活性; 此外, 从 XRD 分析可知, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ 的粒径比纯 TiO_2 粒径小很多, 产生量子尺寸效应, 从而更好的抑制电子-空穴对的复合, 这是 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ 比纯 TiO_2 的光催化活性高的另一原因。

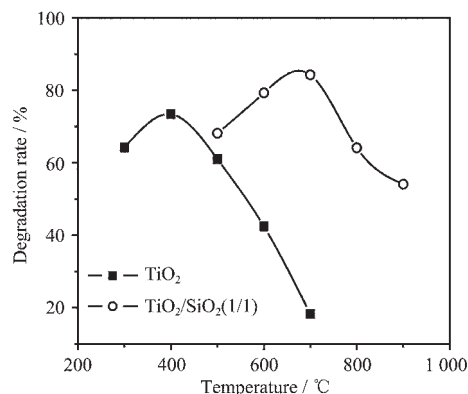


图 6 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ 在不同温度下光照 3 h 的光催化活性比较

Fig.6 Comparison of photo-catalytic activities of TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1/1)$ calcined at different temperatures

参考文献:

- [1] CHEN Song-Zhe(陈崧哲), ZHANG Peng-Yi(张彭义), ZHU Wan-Peng(祝万鹏), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2004**, 25(7):515~517
- [2] Li D, Ohashi N, Hishita S, et al. *J. Solid State Chem.*, **2005**, **178**:3293~3302

- [3] LIU Hong-Yan(刘红艳), GAO Lian(高 濂). *Wuji Cailiao Xuebao(J. Inorg. Mater.)*, **2005**,**20**(2):470~474
- [4] Coleman H M, Chiang K, Amal R. *Chem. Eng. J.*, **2005**,**113**: 65~72
- [5] FENG Liang-Rong(冯良荣), LU Shao-Jie(吕绍洁), QIU Fa-Li(邱发礼). *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2002**,**60**(3): 463~467
- [6] Wu L, Yu J C, Fu X Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**244**: 25~32
- [7] Wang C, Xu B Q, Wang X M, et al. *J. Solid State Chem.*, **2005**,**178**:3500~3506
- [8] Hong S S, Lee M S, Park S S, et al. *Catal. Today*, **2003**,**87**: 99~105
- [9] WANG Kan(王 侃), CHEN Ying-Xiu(陈英旭), Ye Fen-Xia(叶芬霞). *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2004**,**25**(12): 931~936
- [10] Lee M S, Lee G D, Ju C S, et al. *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*, **2005**,**88**:389~401
- [11] Wang Y M, Liu S W, Xiu Z L, et al. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**: 974~978
- [12] Anderson C, Bard A J. *J. Phys. Chem. B*, **1997**,**101**:2611~2616
- [13] Nakaoka Y, Nosaka Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**,**110**(3):299~305
- [14] Lee M S, Lee G D, Park S S, et al. *Res. Chem. Intermed.*, **2005**,**31**(4-6):379~389
- [15] Jung K Y, Park S B. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1999**,**127**:117~122