

N 掺杂对 TiO₂ 形态结构及光催化活性的影响

刘守新* 陈孝云 李晓辉

(东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 以 TiCl₄ 为钛源, 采用酸催化水解法合成 TiO₂ 前驱体, 在 NH₃/N₂ 气氛下经不同温度处理制得浅黄色的 N 掺杂 TiO₂(TON) 光催化剂。以苯酚为模型物, 考察了催化剂在紫外光区、可见光区及太阳下催化活性; 采用 DRS、XPS、XRD、FTIR、SEM 及低温氮物理吸附对光催化剂的晶相结构、光谱特征和表面结构等进行表征。系统研究了 N 掺杂对 TiO₂ 形态结构及光催化活性的影响。结果表明, 掺杂 N 以阴离子形式进入 TiO₂ 体相中置换晶格中的 O, 适宜温度下制得适量 N 掺杂的 TON 在紫外光区、可见光区及太阳光下均表现出较高的活性。N 掺杂在 TiO₂ 表面生成 Ti-O-N 键, 形成新的能级结构, 使催化剂的吸收红移至 450~550 nm, 诱发 TiO₂ 可见光催化活性。同时高温下煅烧, N 掺杂可抑制 TiO₂ 晶粒生长, 减缓 TiO₂ 粒子间团聚, 提高锐钛矿相向金红石相转变温度, 减缓相转化速度。

关键词: TiO₂; 氮掺杂; 热处理; 可见光; 光催化剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0253-07

Effect of N-doping on Structure Characteristics and Photocatalytic Activity of TiO₂ Photocatalyst

LIU Shou-Xin* CHEN Xiao-Yun LI Xiao-Hui²

(College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract: The nitrogen doped TiO₂ photocatalyst(TON) with visible-light response were prepared by acid catalyzed hydrolysis followed by calcination in NH₃/N₂ atmosphere. The photocatalytic activity of the TON and TiO₂ were investigated through degradation of phenol under artificial ultraviolet light, visible light and solar light irradiation, respectively. DRS, XPS, XRD, FTIR, SEM and N₂ adsorption isotherm were used for catalyst characterization. The results show that anion N are incorporated into TiO₂ lattice and substitute for parts of O. TON with suitable N-doping and calcination temperature exhibited high activity under ultraviolet light, artificial visible light and solar light irradiation. Doped-N could form a new bond energy level above the valence band of TiO₂ which can extend the adsorption edge to 450~550 nm. In addition, doped-N could be beneficial for TiO₂ dispersion, increase S_{BET} and retard phase transformation.

Key words: TiO₂; nitrogen doping; heat treatment; visible light; photocatalyst

环境污染控制与治理是 21 世纪面临和亟待解决的重大问题。近年来利用光催化氧化技术解决日益严重的水、空气、土壤等环境污染问题的研究发展非常迅速^[1-5]。但从应用角度看, 目前还存在问题: 光

催化剂光谱响应范围<387 nm, 对太阳能利用率低^[6-8]; 以电驱动的紫外光源其电光转换效率低于 25%, 而大部分电能转化为热能移出反应体系未被利用, 反应系统总能量利用率低^[9]; 常规二氧化钛

收稿日期: 2007-10-10。收修改稿日期: 2007-11-27。

国家自然科学基金(No.30400339)资助项目, 教育部新世纪优秀人才资助计划(No.NCET-05-0327), 教育部博士点基金(No.20050225006)。

*通讯联系人。E-mail: liushouxin@126.com; Tel: 0451-82191204

第一作者: 刘守新, 男, 37 岁, 教授; 研究方向: 光催化, 炭材料。

光催化剂的量子效率低等^[10]。因此,研制太阳光响应光催化剂拓展其光谱响应范围(>387 nm),提高光催化量子效率成为研究热点^[11~13]。

研究表明^[7,8,13],N掺杂可以有效提高TiO₂对可见光响应能力。Asahi等^[13]利用TiO₂与N₂反应制备了TiO_{2-x}N_x光催化材料,该材料表现出良好的可见光敏感性,但由于其采用的前驱体-锐钛矿型TiO₂已经过一次高温煅烧,再经二次高温掺N,粉体易发生烧结,降低了TiO_{2-x}N_x光催化活性。Sato等^[14]通过NO_x掺N,Saha等^[15]采用TiN氧化的方法也制备了TiO_{2-x}N_x可见光响应催化剂,但存在制备效率低、成本高等缺点。因此传统化学方法对其进行掺杂N效果不甚理想。Chen等^[11,16,17]研究表明,酸催化水解法是制备高活性N、S掺杂可见光响应TiO₂的一种有效途径。

本工作采用TiCl₄酸催化水解法合成TiO₂前驱体,在NH₃/N₂气氛中程序升温处理,制得N掺杂TiO₂可见光响应光催化剂。采用DRS、XPS、XRD、FTIR、SEM及低温氮物理吸附对其进行表征,系统研究了N掺杂对TiO₂晶相结构、界面性质、光谱特征及可见光区、紫外光区光催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 光催化剂制备

在冰水浴和强力搅拌的条件下,将25 mL的TiCl₄滴加到250 mL(5℃)水中,以300 r·min⁻¹的速度搅拌1 h后滴加(NH₄)₂SO₄和浓HCl溶液反应0.5 h,反应过程中保持TiCl₄:(NH₄)₂SO₄:HCl的物质的量的比为1:2:10,然后升温至98℃并保持1 h,再以浓氨水调节pH值至8,继续反应1 h。将固相产物于室温下陈化10 h,然后用蒸馏水洗涤,至无Cl⁻、SO₄²⁻检出(滴加0.1 mol·L⁻¹的AgNO₃无白色沉淀产生),再用乙醇洗2次,干燥和研磨并移入石英管式反应器。将N₂(20 mL·min⁻¹)通入氨水中,携带NH₃进入石英管式反应器,以20℃·min⁻¹的速度升至指定温度并煅烧一定的时间,尾气用酸吸收,即制得N掺杂TiO₂光催化剂(标记为TON-*t*,其中*t*为煅烧温度)。空白对照样TiO₂在相同条件下,N₂不通过氨水直接通入石英反应器制得(标记为TiO₂-*t*,其中*t*为煅烧温度)。对照试样P-25催化剂为德国Degussa公司生产的TiO₂(标记为P-25)。

1.2 光催化剂活性测试

光催化反应在自制石英/玻璃夹套式反应器

(250 mL)中进行^[9],石英/玻璃管内置8 W低压汞灯(λ_{ML}=365 nm)为紫外光光源或350 W球型氙灯(λ_{ML}=500 nm,以玻璃滤光管滤去λ<450 nm的光)为可见光光源,向反应器外层夹套通入冷却水以使反应温度维持在25±1℃,反应器外层以铝箔包覆,以避免其他光干扰。在光催化反应开始前,避光磁力搅拌30 min,以使0.05 g·L⁻¹的苯酚水溶液在催化剂表面达到吸附平衡,并以80 mL·min⁻¹速度通入空气,起搅拌和补充溶解氧作用,催化剂用量为1.0 g·L⁻¹。每20 min取样5 mL,离心分离,取上层清液以TU-1901型紫外-可见分光光度计于270 nm处测量吸光度,根据郎伯-比尔定律计算苯酚浓度。

太阳光活性测试:称0.1 g催化剂倒入直径为15 cm的平皿,加0.05 g·L⁻¹的苯酚溶液100 mL,在磁力搅拌下吸附30 min,然后用保鲜膜封住平皿口,置于楼顶,放在阳光下照射。时间:2007年09月15日,09:00-15:30,温度23~33℃。

1.3 光催化剂表征

利用美国物理电子公司生产的PHI5700型光电子能谱仪测试TON的表面组成、化学态及元素含量,X射线源采用Al Kα(*hν*=1486.6 eV)射线,采用污染碳C1s(*E*_a=284.6 eV)作能量校正。利用日本理学D/max-r B型X射线衍射仪分析TON粉体晶型结构,测定条件为:室温Cu Kα射线(λ=0.154 06 nm),靶电压45 kV,靶电流40 mA,扫描范围(2θ=10°~90°),步长0.02°。根据Scherrer公式计算晶粒平均尺寸。利用紫外可见漫反射光谱分析TON粉末的能带结构以及对光的吸收性能,DRS的测试在装有积分球的TU-1901型紫外可见分光光度计上进行,以BaSO₄(分析纯)做参比。利用美国艾德豪克公司生产的NICOLET380型傅立叶变换红外光谱仪研究TON界面变化情况,采用KBr压片法。利用QUANTA200扫描电镜观察TON粒子形貌与大小。利用北京彼奥德公司生产的SSA4300孔隙及比表面积分析仪测定TON催化剂比表面积,测定条件为:液氮温度(77 K)下N₂吸附。

2 结果与讨论

2.1 DRS分析

分别采用P-25和TiO₂前驱体与NH₃/N₂反应制备TON催化剂。结果发现,当反应温度为400~900℃、反应时间为1~6 h时,P-25样品均为白色,DRS分析时基本观察不到其在可见光区(≥380 nm)

的吸收, 反应前后曲线基本重合, 这说明成品 TiO_2 很难与 NH_3/N_2 反应生成 TON。而采用 TiO_2 前驱体制备的样品均为浅黄色。

图 1 为不同掺 N 量 TiO_2 催化剂的 DRS 谱。由可以看出, 水解法合成的 TiO_2 光吸收仅限于紫外区, 掺杂 N 可提高 TiO_2 光催化剂的可见光($\lambda \geq 380 \text{ nm}$)吸收性能, 从而使参与光催化反应的光子数量增加。由 DRS 曲线的拐点可以看出, TON 光催化剂的光吸收阈值发生了明显的改变。除在 380 nm 附近出现锐钛矿相的特征阈值外, 在 450~550 nm 处因 N 的掺杂而产生第二个拐点; 且随 N 掺杂时间的增大第二拐点光吸收阈值向长波移动量增加, 这说明掺 N 是一个持续的过程。而第二拐点的出现表明 TiO_2 中出现新的能级结构。即 N 离子掺杂导致 TiO_2 晶格发生局部微变, 形成一个禁带宽度较小的新能级, 而新能级在 $\lambda \geq 380 \text{ nm}$ 的光照射下就能发生电子跃迁。

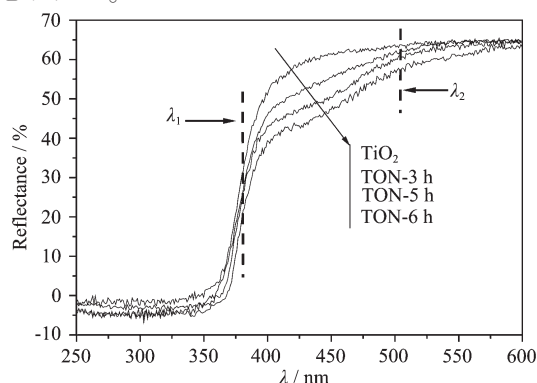


图 1 不同掺 N 量 TiO_2 的 DRS 图

Fig.1 Effect of nitrogen doping on optical Diffuse reflectance properties of TiO_2

固定掺 N 时间为 5 h, 不同温度下制得 TON 的 DRS 结果如图 2(a)。在煅烧温度 $\leq 700^\circ\text{C}$ 时, TON 拐点跃迁阈值以及对可见光吸收和紫外光的吸收基本一致。当煅烧温度 $> 700^\circ\text{C}$ 时, 第二拐点吸收阈值向短波方向移动, 对可见光的吸收减弱; 第一吸收阈值开始向长波移动, 但在紫外光区的吸收基本上未发生改变。在 900°C 煅烧后吸收边的起始点红移至 400 nm。对比不同温度下制得 TiO_2 的 DRS 图 (图 2b), 发现 TiO_2 在低于 600°C 煅烧时, TiO_2 的漫反射光谱基本重合。高于 600°C 时吸收阈值开始向长波移动。在 800°C 煅烧后, TiO_2 吸收边起始点红移至 410 nm, 这与金红石相的吸收带边界一致^[18]。由此可见 N 掺杂提高了 TiO_2 锐钛矿吸收阈值向金红相吸收阈值移动的温度。

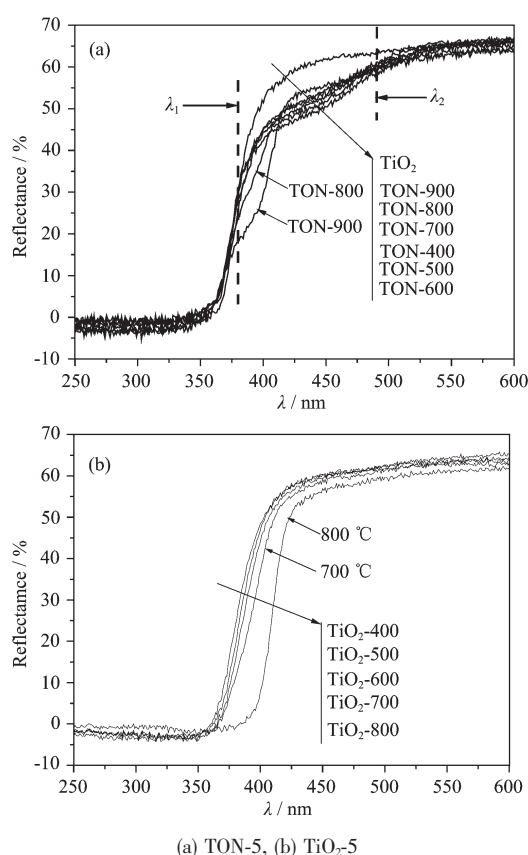


图 2 不同温度煅烧制得 TON 和 TiO_2 催化剂的 DRS 图
Fig.2 Diffuse reflectance spectra of TON and TiO_2 catalysts prepared at different calcination temperatures

2.2 XPS 分析

图 3 为 TiO_2 前驱体在 500°C 下掺 N 5 h 所得样品的 XPS 谱图。图 3(a) 中出现了 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 、 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 、 $\text{Ti}2s$ 、 $\text{Ti}3s$ 、 $\text{Ti}3p$ 、 $\text{O}1s$ 、 $\text{N}1s$ 和 $\text{C}1s$ 谱峰。其中 1113.3 eV 和 982.5 eV 的谱峰分别为 Ti 和 O 的俄歇电子峰; 结合图 3(b), 可知掺 N 后样品在 396.8 eV 出现一个新的 $\text{N}1s$ 峰, 401.5 eV 为催化剂表面吸附 N_2 的 $\text{N}1s$ 峰^[19], 由此可见 N 原子通过化学键与 TiO_2 相结合。表 1 为不同 N 掺量的 TON 光催化剂 XPS 元素分析结果, 从表 1 可以看出, 各样品中 Ti 含量基本相同,

表 1 不同 N 掺量的 TON 光催化剂 XPS 元素分析结果
Table 1 XPS elemental analysis results of TON with different N-doping contents

Sample	$w(\text{Ti}) / \%$	$w(\text{O}^*) / \%$	$w(\text{N}) / \%$	$m(\text{O}^*) : m(\text{Ti})$
TiO_2	28.35	71.65	0.00	2.527:1
TON-3	28.37	70.82	0.81	2.496:1
TON-5	28.35	70.34	1.31	2.481:1
TON-6	28.34	69.98	1.68	2.469:1

*Oxygen in lattice.

随着 N 掺杂量的增加, TiO_2 晶格中 O 含量减少, O/Ti 比下降。由此表明, 晶格中 O 被 N 取代, 其掺杂方式是置换晶格中 O^[11,15]。结合 $\text{N}1s$ XPS 谱(图 3(b))拟合峰, 可知 N 是以阴离子形式进入 TiO_2 体相中。

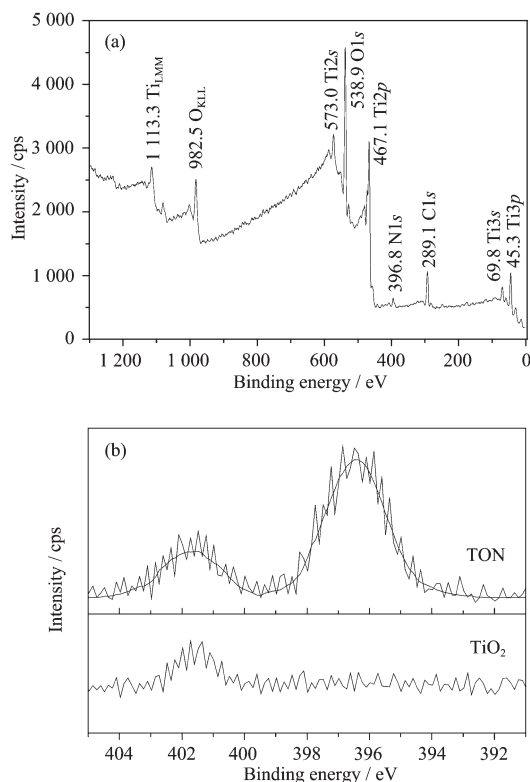


图 3 TON-500 和 $\text{N}1s$ 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectras of (a) TON-500 and (b) $\text{N}1s$

2.3 FTIR 分析

图 4 为 TiO_2 和不同温度下制得 TON 光催化剂的 FTIR 结果。谱图中主要在 3480、1600、1060 和 530 cm^{-1} 处出现 4 个吸收带。其中 3480 和 1600 cm^{-1} 分别为催化剂表面 O-H 伸缩和弯曲振动峰, N 掺杂可引起吸附水或羟基的伸缩振动特征峰变宽, 可归因于掺杂 N 与 H 的相互作用^[11]; 530 cm^{-1} 为 Ti-O 伸缩振动峰, N 掺杂后 Ti-O 伸缩振动特征峰向低波数移动, 同时在 1060 cm^{-1} 出现新的吸收峰。Liu 等^[11]采用 TiCl_4 水解法制备的 N 掺杂 TiO_2 可见光催化剂 Ti-O-N 键的 FTIR 特征吸收峰出现在 1059 cm^{-1} ; TiO_2 与活性炭的接触面处 Ti-O-C 键的 FTIR 特征峰出现在 1020 cm^{-1} 处^[20,21]; Chen 等^[16]采用 TiCl_4 酸催化水解法制备的 S 掺杂 TiO_2 宽光域响应光催化剂 Ti-O-S 键的 FTIR 特征吸收峰出现在 1031 cm^{-1} ; Zhang 等^[22]将 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合催化剂 Ti-O-Si 键的 FTIR 特征峰出现在 949 cm^{-1} 处。N 的电负性大于 C、Si, 因此与 Ti-O-C、Ti-O-Si 相比, Ti-O-N 吸收峰将向长波方向移

动。即为 TiO_2 表面 Ti-O-N 特征吸收峰。由此也进一步证明了 XPS 结果, N 掺杂后 TiO_2 中的部分 O 被取代, N 原子通过化学键与 TiO_2 相结合。

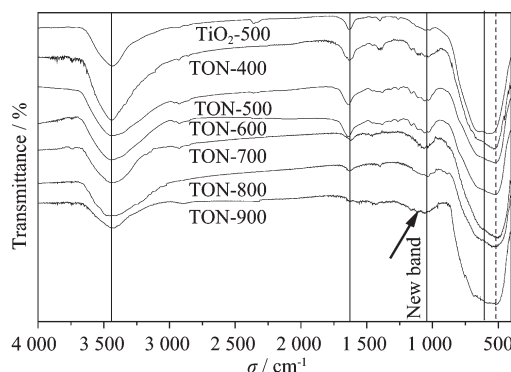


图 4 TON 和 TiO_2 光催化剂的 FTIR 图

Fig.4 FTIR spectra of TON and TiO_2 catalysts

实验合成的 N 掺杂 TiO_2 所呈现的浅黄色在催化剂于 900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后仍稳定存在, 同时在 1060 cm^{-1} 出现新的吸收峰并未消失。这说明了沉积 N 不可能以氮氧化物的形式存在, 而是 N 取代了 TiO_2 晶格中的部分氧。

2.4 XRD 分析

图 5(a)、(b) 为经不同温度热处理 5 h 制得 TON 和 TiO_2 催化剂的 XRD 图。由图 5(a) 可知, TON 催化剂的 XRD 图上无 TiN 相的衍射峰出现, 同时图中也未出现因 N 掺杂而引起的锐钛矿或金红石相 TiO_2 特征峰移动的现象。 TiO_2 前驱体为无定型结构, 经 400 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧就已基本转变为锐钛矿相, 在 $2\theta=25.26^{\circ}$ 处有明显衍射峰。至 500 $^{\circ}\text{C}$ 时锐钛矿晶格逐渐趋于完整, 各峰对应的面间距 d 值与 PDF211272 号卡中锐钛矿型 TiO_2 的 d 值^[23] 完全一致。对比图 5(a) 和 (b), 可知在低温 ($<600^{\circ}\text{C}$) 煅烧时, N 掺杂对 TiO_2 晶型结构影响不大。高温 ($>600^{\circ}\text{C}$) 时 N 掺杂对 TiO_2 晶相结构影响显著。 TiO_2 在 700 $^{\circ}\text{C}$ 开始出现金红石相, 800 $^{\circ}\text{C}$ 时金红石相达 93%。而 TON 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧才出现金红石相, 且 900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧时金红石相含量仅为 61%。由此可见 N 掺杂对锐钛矿相 TiO_2 向金红石相的转变有明显抑制作用。其原因是, 掺杂 N 进入 TiO_2 晶格中, 提高 TiO_2 晶格缺陷、易导致非化学配比, 从而使 TiO_2 相变温度升高, 相变速率减慢^[24,25]。

图 6 为不同热处理温度下催化剂比表面积和晶粒大小的变化情况。可以看出, 低温煅烧时 N 掺杂对于 TiO_2 比表面积和平均晶粒尺寸变化影响不大。当高于 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧时 TON 和 TiO_2 催化剂比表面积粒径均发生显著变化: 粒径增大, 比表面积降低。但

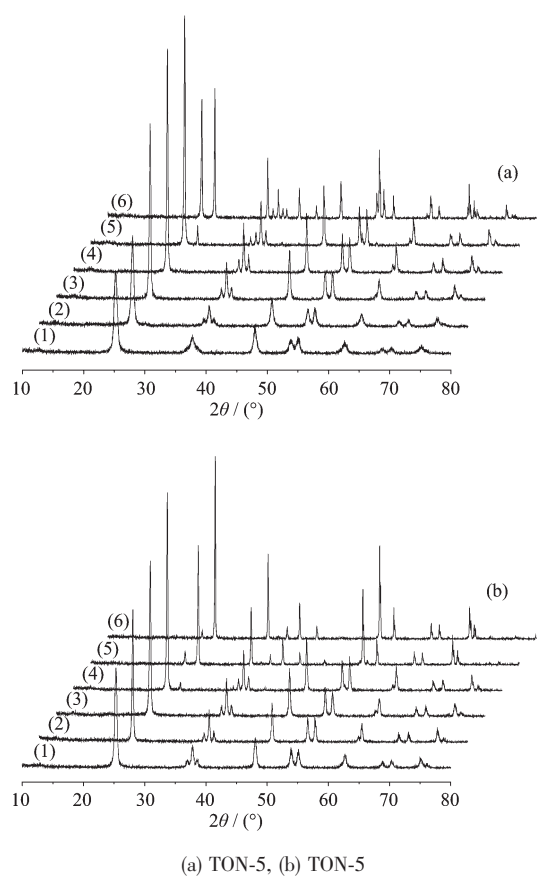


图5 不同热温度下煅烧5 h的TON和TiO₂光催化剂的XRD图

Fig.5 XRD patterns of TON and TiO₂ calcined at different temperatures for 5 h

TiO₂粒径的增长速率和比面积的下降速率明显快于TON。由此可见N掺杂对于抑制TiO₂晶粒增长和比面积下降具有显著作用。另外,由于400℃煅

烧时样品中还未形成完整锐钛矿相TiO₂晶相结构,而500℃煅烧制得TON具有相对适宜的比表面积和晶粒大小。因此500℃下煅烧的TON具有较高的光催化活性。

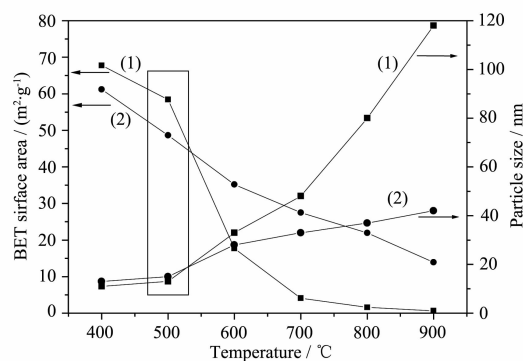
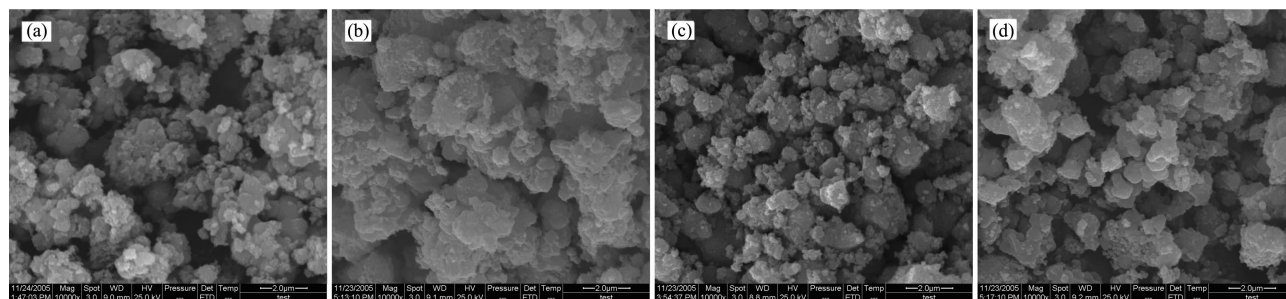


图6 热处理温度对不同光催化剂的 S_{BET} 和晶粒大小的影响

Fig.6 Effect of calcination temperature on BET surface area and crystal size of TiO₂ (1) and TON (2) (calcination time: 5 h)

2.5 SEM分析

图7为不同温度下制得TON和TiO₂粒子的SEM图。由图7可知,未掺N的TiO₂分散性较差,高温煅烧后有明显团聚现象,经400℃煅烧时其团聚体尺寸在0.4~0.5 μm左右;煅烧温度越高,其粒子团聚越明显,经600℃煅烧时其团聚体尺寸在1.0~2.0 μm左右。对照图7a、7b可以看出,N掺杂可改善TiO₂粒子分散性、降低团聚体尺寸。对于TON粒子经400℃煅烧时团聚体尺寸在0.30~0.4 μm之间,经600℃煅烧时团聚体尺寸在0.4~0.8 μm之间。



a: TiO₂-400, b: TiO₂-600, c: TON-400, d: TON-600

图7 不同温度下制的TiO₂和TON光催化剂的SEM图

Fig.7 SEM images of TiO₂ and TON catalysts at different preparation temperatures

2.6 光催化剂活性

从图8a、9a催化剂的可见光活性测试结果可以看出,N掺杂后TiO₂的可见光催化活性显著提高,TON(500℃掺氮5 h)活性最高,40 min内能实现对

苯酚完全去除,而未掺杂N的TiO₂和P-25在120 min内对苯酚降解率只有21%和17%。另外,结合DRS实验可知,第二吸收阈值向长波方向移动越多,并不能保证催化剂的可见光活性越高,而是存在

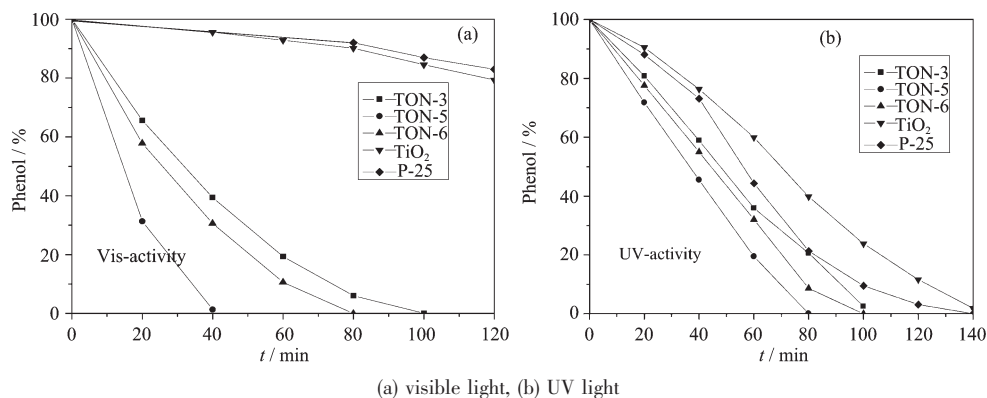
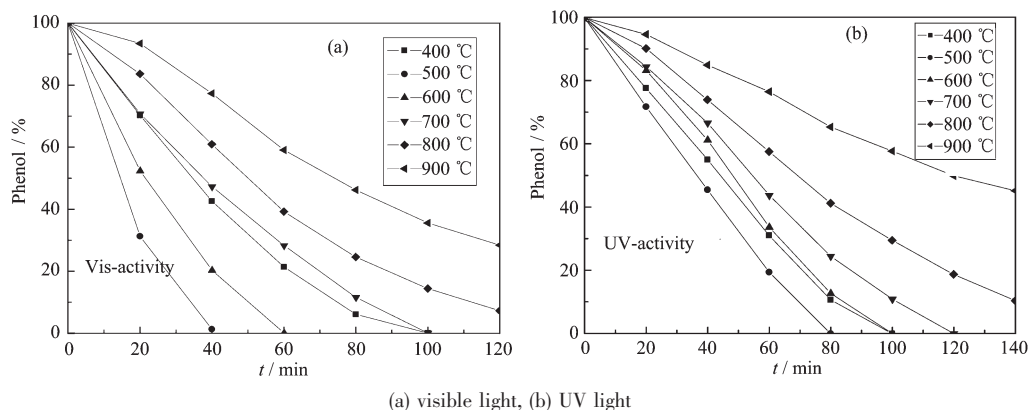
图 8 TiO₂ 及不同 N 掺杂量 TON 的光催化活性Fig.8 Photocatalytic activity of TiO₂ and TON with different N-doping (calcinated at 500 °C)

图 9 不同煅烧温度制得 TON 光催化活性

Fig.9 Photocatalytic activity of TON calcinated at different temperatures for 5 h

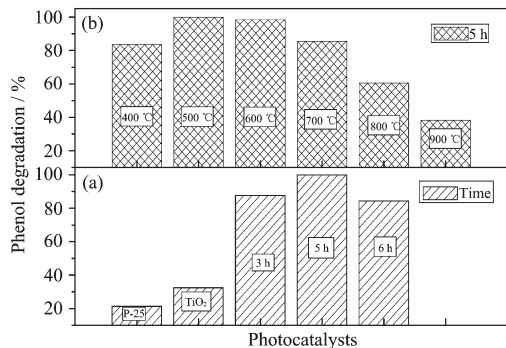
一个最佳值。图 8b、9b 催化剂紫外光活性测试结果表明,采用本方法制的 TON 催化剂不仅在可见光区保持较高活性,其紫外光区活性亦高于 P-25 和未掺 N 的 TiO₂。从图 10 太阳光实验可以看出,N 掺杂后 TiO₂ 光催化剂的活性显著提高,TON (500, 600 °C 掺氮 5 h) 测试时间内能实现对苯酚完全去除,而未掺

N 的 TiO₂ 及 P-25 对苯酚的去除率都在 40% 以下。

系统比较图 8a、8b、图 9a、9b 及图 10 发现,TON 催化剂的紫外光区催化活性变化趋势与可见光区活性基本一致。由此表明,采用本方法制备 N 掺杂 TiO₂,不仅有利于拓展 TiO₂ 光响应范围,同时亦可有效提高催化剂紫外光区活性。

3 结 论

采用 TiCl₄ 酸催化水解法合成 TiO₂ 前驱体,在 NH₃/N₂ 气氛下经不同温度处理制得浅黄色的 N 掺杂 TiO₂ 可见光催化剂。研究表明,掺杂 N 以阴离子形式进入 TiO₂ 体相并置换晶格中的 O,适宜温度下制得适量 N 掺杂的 TON 在紫外光区、可见光区及太阳光下均表现出较高的活性。N 掺杂在 TiO₂ 表面生成 Ti-O-N 键,形成新的能级结构,使催化剂的吸收红移至 450~550 nm,诱发 TiO₂ 可见光催化活性。低温下煅烧,N 掺杂对 TiO₂ 的晶粒大小、比表面积和晶相结构影响不大。高温下煅烧,N 掺杂可抑制 TiO₂ 晶粒生长,减缓 TiO₂ 粒子间团聚,提高锐钛矿

图 10 太阳光下 TiO₂ 及 TON 光催化活性Fig.10 Photocatalytic activity of TiO₂ and TON under solar light (a) TON with different N-doping (calcinated at 500 °C) (b) TON calcinated at different temperature (for 5 h)

相向金红石相转变温度, 减缓相转化速度。

参考文献:

- [1] Yu J G, Zhou M H, Cheng B, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, **246**(1-2):176~184
- [2] Wawrzyniak B, Morawski A W. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2005**, **62**(1-2):150~158
- [3] Liu S X, Chen X Y, Chen X. *Chin. Chem. Lett.* **2006**, **17**(4): 529~532
- [4] Herrmann J M, Matos J, Disdier J, et al. *Catal. Today*, **1999**, **54**(2):255~265
- [5] Torimoto T, Okawal Y. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **1997**, **103**(1-2):219~227
- [6] Li D, Haneda H, Hishita S, et al. *Mater. Sci. Eng. B*: **2005**, **117**(1):67~75
- [7] SUN Xiu-Yun(孙秀云), LI Xin(李 欣), DUAN Chuan-Ling(段传玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**:517~522
- [8] CHEN Ping(程 萍), GU Ming-Yuan(顾明元), JIN Yan-Ping(金燕苹), et al. *Chemistry Progress (Huaxue Jinzhan)*, **2005**, **17**(1):8~14
- [9] LU Wen-Sheng(鲁文升), XIAO Guang-Shen(肖光参), LI Dan-Zhen(李旦振), et al. *Chinese J. Inorg. Chem (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**:1495~1499
- [10] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2003**, **42**(4):403~409
- [11] LIU Shou-Xin(刘守新), CHEN Xiao-Yun(陈孝云), CHEN Xi(陈 曦). *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2006**, **27**(8):697~702
- [12] Ao C H, Lee S C. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2004**, **161**(2~3):131~140
- [13] Ashia R, Ohwaki T, Ohwak K, et al. *Science*, **2001**, **293**(5528): 269~271
- [14] Sato S. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, **123**(1-2):126~128
- [15] Saha N C, Tompkins H G. *J. Appl. Phys.*, **1992**, **72**(7):3072~3079
- [16] CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LIU Shou-Xin(刘守新). *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(5):701~708
- [17] Liu S X, Chen X Y. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2007**, **82**: 453~459
- [18] ZHANG Qing-Yun(张青红), GAO Lian(高 濂), GUO Jing-Kun(郭景坤). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2000**, **15**(5):929~935
- [19] Li Di, Ohashi N, Hishita S, et al. *J. Solid State Chem.* **2005**, **178**(11):3293~3302
- [20] CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LIU Shou-Xin(刘守新), CHEN Xi(陈 曦). *Acta. Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(5):517~522
- [21] Liu S X, Chen X Y, Chen X. *J. Hazardous Mater.*, **2007**, **143**: 257~263
- [22] Zhang X, Zhang F, Chan K Y. *Appl. Catal. A: General.*, **2005**, **284**(1-2):193~198
- [23] Lu M C, Roam G D, Chen J N, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*., **1993**, **76**(1-2):103~110
- [24] LI You-Ji(李佑稷), LI Xiao-Dong(李效东), LI Jun-Wen(李君文), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**, **20**(2):291~298
- [25] CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LIU Shou-Xin(刘守新), CHEN Xi(陈 曦). *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2006**, **23**(11):1218~1222