

模板法制备的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维的光催化性能

苏碧桃* 孙佳星 胡常林 费 鹏 雷自强

(西北师范大学化学化工学院, 省部共建生态环境相关高分子材料教育部重点实验室,
甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070)

摘要: 以棉花纤维为模板, 利用浸渍-热转化两步法制备了 Fe^{3+} 掺杂的二氧化钛($\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$) 中空纳米纤维光催化材料, 并利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、紫外-可见光谱(UV-Vis)和 ζ 电位等技术对其形貌、结构、光吸收特性及其表面状态等进行了表征。以亚甲基蓝(methylene blue, MB)溶液的脱色降解为模型反应, 考察了煅烧温度与时间对 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维光催化性能的影响。结果表明: 利用该法可以制得棉花纤维形貌的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米结构材料; 所得材料的催化性能除与材料的尺寸、相结构有关外, 还与表面荷电性质有关, 表面荷电量越高、表面结构缺陷越多、表面活性位越多, 催化活性越高。500 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h 所得材料表面长有大量的粒子(平均尺寸为 12 nm), 其中 TiO_2 为锐钛矿结构, 表面荷负电荷量最高, 催化性能最好, 如在太阳光下, 2 h 可使 MB 溶液的脱色降解率达 93%, 6 h 完全脱色, 而在纯 TiO_2 中空纤维材料上约为 70%; 该材料还具有良好的催化稳定性, 重复使用 5 次仍可使 MB 溶液的脱色降解率保持在 90% 以上, 且该催化剂材料易于离心分离去除。

关键词: $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维; 棉花纤维; 模板法; 光催化活性

中图分类号: O614.81+1; O614.41+1; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-1988-06

Photocatalytic Performance of Fe^{3+} -Doped TiO_2 Hollow Nano-Fibers Prepared by Template Method

SU Bi-Tao* SUN Jia-Xing HU Chang-Lin FEI Peng LEI Zi-Qiang

(Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Key Laboratory of Eco-Environment-Related
Polymer Materials, Ministry of Education and Gansu Province, College of Chemistry and Chemical
Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract: Fe^{3+} -doped TiO_2 ($\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$) hollow nano-fiber photocatalytic material was prepared via two steps method of soaking and thermal transition using the cotton fiber as the template, and characterized by SEM, XRD, UV-Vis and ζ techniques. The effect of the calcination temperature and time on the photocatalytic activity of the $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ nanofiber material was investigated using the degradation of methylene blue (MB) solution as the model reaction. The results show that the catalytic activity of the $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ hollow nano-fiber is higher than that of TiO_2 with the same morphology under solar light. The catalytic activity is related to the size and phase structure of the material but also to the superficial charge property. The higher the charge, the more the surface structural defect and the more the surface active sites are, the higher the catalytic activity is. The highest negative charge and the best catalytic activity are found for the $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ material calcined at 500 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h with anatase structure of TiO_2 due to a large number of nanosized particles on the surface. For example under solar light, the decolorizing efficiency of MB solution reaches 93% in 2 h on $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ nanofiber material and 100% in 6 h while the efficiency is about 70% on the pure TiO_2 .

收稿日期: 2009-07-02。收修改稿日期: 2009-09-07。

国家地区自然科学基金(No.20963008)、甘肃省自然科学基金(No.0710RJZA119)、甘肃省教育厅研究生导师基金(No.0901-02)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sub0608@sina.com, sub0608@nwnu.edu.cn;

第一作者: 苏碧桃, 女, 47 岁, 博士, 教授; 研究方向: 纳米半导体材料与光催化。

nanofiber material. This material also shows good catalytic stability and is easily removed from the system after reaction: the decolorizing efficiency of MB solution remains above 90% after 5 cycles.

Key words: $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ hollow nano-fiber; cotton fiber; template method; photocatalytic activity

近年来,利用无机半导体光催化剂治理环境污染的研究得到了极大的发展。以半导体氧化物为催化剂的光催化氧化过程具有反应条件温和、无二次污染、可以直接利用光能进行氧化反应等优越性能而成为一种理想的环境污染治理技术,并显示出巨大的应用潜力^[1-5]。在众多半导体光催化剂中, TiO_2 以其无毒、化学稳定性好、氧化能力强、价廉易得而备受青睐^[6,7]。然而, TiO_2 半导体由于宽的带隙($E_g=3.2\text{ eV}$),只能利用约占太阳光 3%~5%的波长小于 387 nm 的紫外光来诱发光催化反应,对太阳能的利用率低^[8];光生电子和空穴的复合几率较高,导致量子化效率降低^[9]。此外,纳米 TiO_2 小的尺寸导致材料难以完全分离、再利用,同时会造成二次污染等。这些不利因素大大制约了纳米 TiO_2 光催化氧化技术在环境污染治理上的实际应用。为了提高 TiO_2 光催化活性,人们采用多种手段对其进行改性,主要有贵金属修饰、半导体复合、染料敏化、金属离子掺杂和阴离子掺杂等^[10-13]。其中以过渡金属离子掺杂研究较为广泛。Choi 等^[14]系统报道了 21 种金属离子对 TiO_2 的掺杂效果,其中以 Fe^{3+} 掺杂为最佳。熊裕华等^[15]认为,由于 Fe^{3+} 的价 d 轨道既可以捕获光生电子 e^- ,也可以捕获空穴 h^+ ,所以适量 Fe^{3+} 的掺杂可以提高 TiO_2 的光催化活性,但当 Fe^{3+} 掺杂量太大,致使 Fe^{3+} 在 TiO_2 中的分散距离下降,反而会使电子与空穴的复合率增加而降低 TiO_2 的光催化活性。而 Palmisano 等^[16]的研究结果则表明,如果将过渡金属离子引入到 TiO_2 中将其催化活性受到抑制等等。可以发现,到目前为止,对于过渡金属离子掺杂改性 TiO_2 的机理和对催化活性的影响的观点还不一致^[8,16,17]。事实上,难以将不同实验条件下所得到的结果进行比较,因为合成条件、后处理过程等等均对决定催化剂性能的因素——催化剂的表面状态、电子特性等等会有很大影响。

为解决纳米 TiO_2 粉末在应用中存在回收难、二次污染的问题,人们已进行了将 TiO_2 固定在某种介质(如:硅胶、高分子膜、多孔铝陶瓷载体等)上的尝试,但由于固定化技术还不成熟,致使催化剂的活性产生了不同程度的降低。研究者以天然棉花为模板

制备了无机氧化物中空纤维材料^[18,19,20]。本工作采用天然棉花为模板,利用浸渍-热转化两步法制备了 Fe^{3+} 掺杂的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维光催化材料;考察了 Fe^{3+} 的掺杂量、煅烧温度与时间等对 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纤维材料形貌、相结构、表面状态及其催化活性的影响。本文报道了在 Fe^{3+} 最佳掺杂量(0.15wt%)下,煅烧温度与时间对 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纤维材料形貌、相结构、表面电荷及其催化活性影响的结果。与其他方法相比,该方法具有原料成本低、合成方法简便易操作、对设备要求低、材料催化性能好、无能耗、环保等优点。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM,日本电子光学公司,加速电压 20 kV);D/Max-2400 型粉末 X 射线衍射仪(XRD,日本理学公司,40 kV,60 mA, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda_{\text{K}\alpha}=0.154\text{ nm}$,晶体单色器,KI 探测器);UV-2550 型紫外-可见光谱仪(UV-Vis,日本 Shimadzu 公司,波长范围:190~900 nm,谱带宽度:0.1~5 nm);Nano ZS 型纳米粒度测定仪(ζ ,英国)。

钛酸四丁酯(分析纯,上海科丰化学试剂有限公司)、硝酸铁(分析纯,天津市光复精细化工研究所)、无水乙醇(分析纯,北京中联化工试剂厂)、亚甲基蓝(MB)(分析纯,北京化工厂),所用试剂均用去离子水配制。脱脂棉花纤维(产地:新疆)。

1.2 光催化剂的制备

在搅拌条件下,将 1.0 mL 钛酸四丁酯逐滴加入到 50.0 mL 无水乙醇中,再加入 0.0026 g 的硝酸铁(Fe^{3+} 的含量为 0.15wt%),继续搅拌 30 min;取 1.000 g 干燥疏松的棉花纤维,在该溶液中浸泡 1 h 使 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 吸附在棉花纤维上;将浸渍过的棉花于室温下自然干燥后在一定的温度条件下进行煅烧,即可获得具有棉花植物纤维特征的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米结构材料。改变煅烧温度(400、450、500、550、600 $^\circ\text{C}$)、时间(1、2、3、4 h),以考察其对材料形貌及催化活性等的影响。

1.3 光催化性能的测试

在太阳光(兰州地区 9 月,09:00~15:00)下,用亚

甲基蓝(MB)溶液的脱色降解实验来表征 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维的光催化活性。步骤如下:将 40.0 mg 催化剂加到 40.0 mL 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液中进行 MB 溶液的催化脱色降解,每隔 1 h 取样 3.00 mL,离心分离去除光催化剂。用分光光度计测定上层清液在 660 nm(MB 的最大吸收波长)处的吸光度值,以染料溶液的脱色率 D 表征该催化剂的催化活性,脱色率 D 为: $D=(A_0-A_t)/A_0 \times 100\%$,其中, A_0 :染料溶液的初始吸光度值, A_t :反应时间为 t 时染料

溶液的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1a、b、c 分别为不同温度下煅烧 2 h 得到的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纤维的 SEM 图。由图可见,通过煅烧的方法可以有效地复制棉花纤维形貌,得到保留棉花纤维形貌特征的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纤维材料;随着煅烧温度的升高, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纤维带有破裂现象。

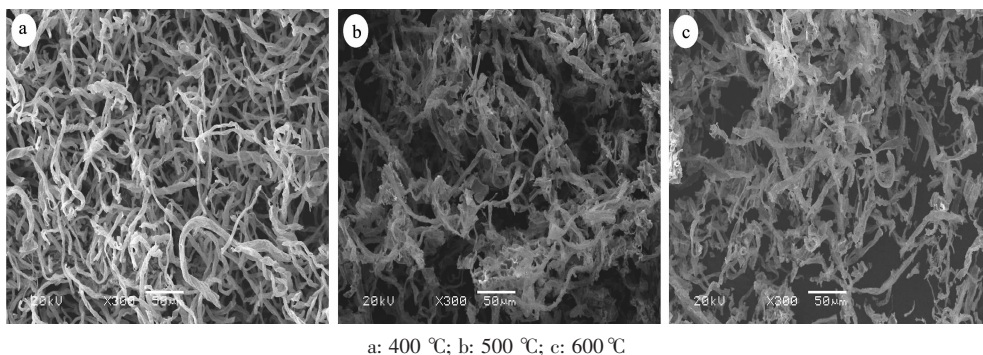


图 1 不同煅烧温度下得到的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纤维的 SEM 图

Fig.1 SEM images of $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ fibers obtained by calcination at different temperatures

图 2 为以上样品的高倍 SEM 照片。由图可以看出,通过适当温度的煅烧可以有效除去棉花模板,得到具有中空结构的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纤维材料;在相对低的条件下,得到材料的壁薄而光滑,随着煅烧温度的升高壁增厚,且有破裂现象。另一有趣的现象是于 500 °C 下煅烧得到的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纤维材料表面长有大量的粒子,其平均尺寸为 12 nm。

在相对低的温度条件下,棉花纤维的燃烧较为缓慢,即所得纤维壁光滑;随着煅烧温度的升高,使棉花剧烈燃烧产生大的冲力,同时又会促使粒子自发长大(可以由样品 XRD 衍射峰的增强和尖锐化证明),从而导致了 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纤维壁增厚、粗糙、破裂现象的发生^[21]。

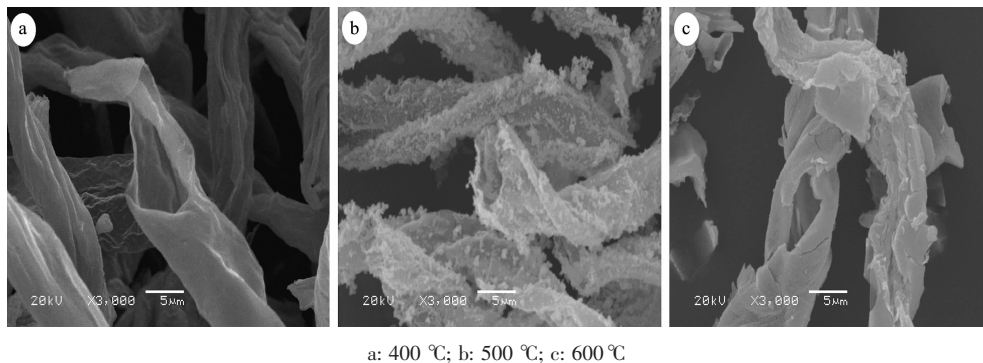


图 2 不同煅烧温度下得到的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纤维的高倍 SEM 图

Fig.2 Magnified SEM images of $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ fibers obtained by calcination at different temperatures

2.2 XRD 分析

图 3 是在 400、500 和 600 °C 下煅烧 2 h 得到的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纤维的 XRD 图。由图可知,(1)在 400 和 500 °C 煅烧 2 h 后,所得样品均为锐钛矿结构,而

在 600 °C 煅烧 2 h 后,所得样品为锐钛矿和金红石的双相结构。(2)当煅烧温度从 400 °C 升到 600 °C 时,峰的强度明显增强,半峰宽减小。这是由于随着温度的升高,提高晶体结晶性能^[22]的同时又使粒子自发

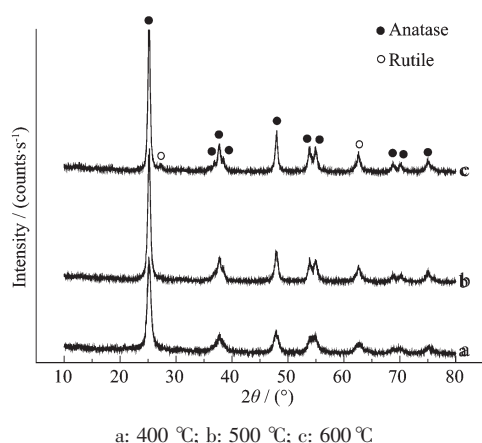


图 3 不同温度下煅烧得到的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纤维的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ hollow fibers obtained by calcination at different temperatures

长大,从而使衍射峰强度增强,半峰宽减小。(3)在 XRD 图中没有观察到任何 Fe^{3+} 化合物的特征衍射峰。这可能是由于 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 具有相近的离子半径 (Ti^{4+} :74.5 pm, Fe^{3+} :69.0 pm),所以 Fe^{3+} 可能被均匀分散于 TiO_2 晶格中,取代部分 Ti^{4+} 的晶格位置,从而不发生 Fe_2O_3 相的偏析;或其含量低,未能检测出来。

2.3 UV-Vis 分析

图 4 为纯 TiO_2 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维材料的 UV-Vis 光谱。可以看出, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维样品在 200~400 nm 范围内具有更强的吸收,且其起始吸收带边发生了一定的红移,即由该模板法制得的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维相对于纯 TiO_2 纳米纤维材料其光谱响应范围有一定的拓宽,使其对太阳光的利用率能够有所提高(见催化实验结果部分)。

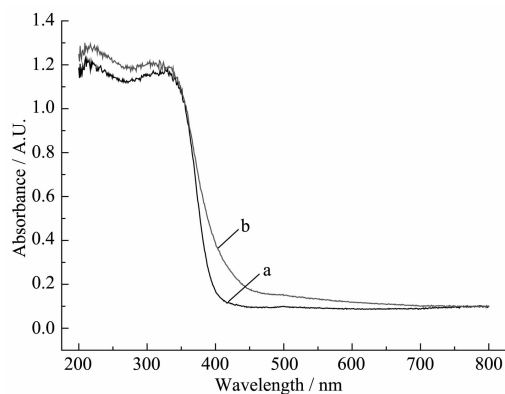


图 4 纯 TiO_2 (a)和 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ (b)中空纳米纤维的 UV-Vis 光谱

Fig.4 UV-Vis spectra of the pure TiO_2 (a) and $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ (b) hollow nano-fibers

2.4 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维材料的光催化活性

我们考察了太阳光下催化剂用量对 MB 溶液的脱色降解速率的影响。结果表明:MB 溶液的脱色降解率首先随着催化剂用量的增加而增加,大约在 40 mg 左右时降解速率最快,之后随着催化剂用量的进一步增加而减慢。该结果充分说明:在太阳光条件下, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维材料对于 MB 溶液的脱色降解具有光催化作用,且当催化剂用量大约为 40 mg 时催化活性最好。

通过对 Fe^{3+} 掺杂量的考察,结果表明:在本研究的掺杂量(0~0.5wt%)范围内, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纤维材料的催化性能优于纯 TiO_2 纤维材料的,且其催化活性首先随掺杂量的增加而升高,在大约 0.15% 左右时达最佳,如 2 h 可使 MB 溶液脱色降解率达 93%,6 h 完全脱色,而在纯 TiO_2 纤维材料上仅为 70%。之后,随着掺杂量的进一步增加而降低。结果表明:利用该模板法,对 TiO_2 进行 Fe^{3+} 掺杂可以改善其在太阳光条件下的催化活性,使之成为无能耗、高活性的催化材料。

因此,以下讨论 0.15wt% Fe^{3+} 掺杂量的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纤维材料,在太阳光、催化剂用量 40 mg 条件下的光催化结果。

2.4.1 煅烧温度对 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维材料光催化活性的影响

图 5a 为不同温度下煅烧 2 h 得到的样品在太阳光下降解 MB 溶液 6 h 的曲线图。由图可知,煅烧温度对样品的光催化活性有影响,在所研究的温度范围(450~600 °C)内,催化剂的活性首先随煅烧温度的升高而增加,在 500 °C 左右最好,如对 MB 溶液 6 h 可使降解率达 100%,之后随着煅烧温度的进一步升高活性降低。

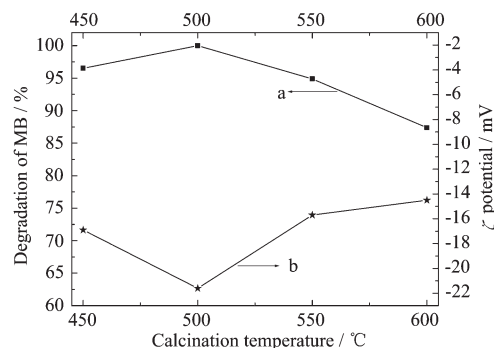


图 5 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维光催化活性与煅烧温度、 ζ 电位

Fig.5 Photocatalytic activity of $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ hollow nano-fibers as a function of calcination temperature and ζ potential values

影响催化剂活性的因素很多,如催化剂的组成、尺寸、表面状态、相结构与电子结构等等。催化剂粒子尺寸越小,比表面积越大,催化活性越高。从样品的高倍 SEM 结果可知,500 °C 下得到的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纤维表面有大量的尺寸约为 12 nm 的粒子,相对于其它温度条件下的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纤维具有更大的比表面积。因此,图 5 所示的催化性能结果应该可以理解。根据光催化机理可知,由于锐钛矿结构比金红石结构具有更大的带隙能,即产生的光生 e^-/h^+ 对具有更强的氧化还原能力,因此,单相-锐钛矿结构的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 光催化活性更高^[23]。

为了更加全面地理解煅烧温度对样品催化活性的影响,我们对不同温度下煅烧 2 h 得到的样品(被分散在去离子水中)进行了 ζ 电位的测定,结果如图 5b 所示。可以发现:样品的 ζ 电位均为负值,即催化剂表面存在着超量的负电荷^[24,25],且样品的表面电荷量随煅烧温度发生变化:表面电荷量首先随煅烧温度的升高而增加,大约在 500 °C 左右时最高,之后又随煅烧温度的进一步升高而降低。Goswami 和 Linsebigler 等^[26,27]认为 ζ 电位在很大程度上影响反应物分子在催化剂表面的吸附,样品所带的电荷量越多,吸附能力越强,催化剂的光催化活性也就越高。在本实验中,反应物-亚甲基蓝 MB 分子为阳离子型的,因此样品表面的负电性有利于其被吸附活化。同时,样品带的电荷量越多,由于静电排斥作用而使其在介质中的分散性更好,能有效利用的表面积更大,催化活性就越好。另外,从材料表面荷电的可能途径(从分散介质中选择吸附某种离子而荷电或由于材料本身的结构缺陷而荷电)分析:由于样品被分散于去离子水中,因此表面荷电应该与其表面的结构缺陷-金属离子或 O^{2-} 空位有关。由表面荷负电的性质可以推测其表面存在有金属离子空位。该空位在光催化过程中起着捕获光生电荷势阱的作用,即金属离子空位的存在提高了光生电荷的分离效率。因此,表面电荷量越高,这种缺陷密度越大,催化剂活性越高。

2.4.2 煅烧时间对 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维材料光催化活性的影响

图 6 为 500 °C 下煅烧不同时间得到的样品在太阳光下对 MB 溶液光催化降解 6 h 的曲线图。由图可知,随着煅烧时间的延长,其光催化活性先升高后降低。煅烧时间为 2 h 时得到的样品光催化活性最高,光照 6 h 时对 MB 溶液的脱色降解率达到

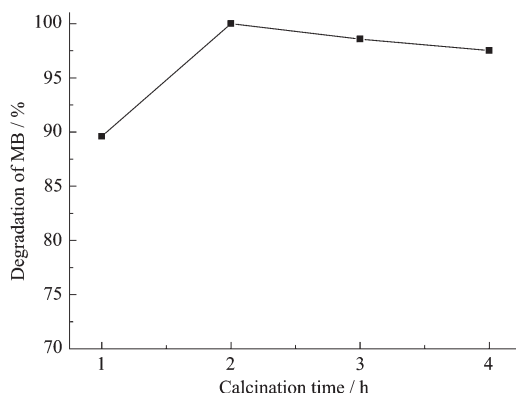


图 6 煅烧时间对 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维光催化活性的影响

Fig.6 Effect of the calcination time on the photocatalytic activity of $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ hollow nano-fibers

100%。这可能是因为(1)当煅烧时间不足时,样品结晶度差,(2)当煅烧时间过长时会造成粒子粒径增大,从而导致催化活性的降低。

2.4.3 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维材料的重复性能

图 7 是在最佳条件下所得样品在太阳光下催化脱色降解 MB 溶液 6 h 的重复利用曲线图。从图 7 中可以看出,样品在连续重复使用 5 次时,其催化活性虽有所降低,但仍能保证 MB 溶液的脱色率在 90% 以上。该结果说明:在最佳温度、时间条件下制备的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维光催化剂具有高的催化活性和稳定性,可以多次重复使用,因而具有潜在的应用价值。

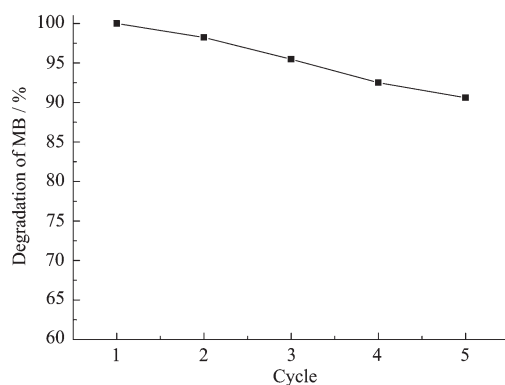


图 7 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维的重复使用性能

Fig.7 Reusability of $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ hollow nano-fibers

另有实验结果表明,该纳米纤维材料较纳米粒子易于分离、再利用。

3 结 论

以绿色、环保、价廉、可再生的天然棉花为模板,

利用浸渍-热转化两步法制备出了具有植物纤维特征且在太阳光下具有优良光催化性能的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维光催化材料。煅烧温度不仅影响 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维材料的形貌、相结构,而且影响材料的表面状态和电子结构。500 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h 所得的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 中空纳米纤维的表面有大量的尺寸约为 12 nm 的粒子,其中的 TiO_2 为锐钛矿单相结构;该材料的表面荷负电,且相对于其它温度下所得的材料其表面荷电荷量最高;表现在光催化性能方面,光催化性能最好,如太阳光照射 6 h 即可使 MB 溶液完全脱色,降解率达 100%,重复使用 5 次仍可保持脱色降解率在 90% 以上;该材料易于分离、再利用。因此,该方法具有原料成本低、合成方法简便易操作、对设备要求低、催化材料活性高、无能耗、环保等优点。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C*, **2000**,**1**(1):1~21
- [2] Vorontsov A V, Stoyanova I V, Kozlov D V, et al. *J. Catal.*, **2000**,**189**(2):360~369
- [3] Nagaveni K, Sivalingam G, Hegde M S, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**,**38**(5):1600~1604
- [4] Einaga H, Ibusuki T, Futamura S. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**,**38**(1):285~289
- [5] Li F B, Li X Z, Hou M F. *Appl. Catal. B*, **2004**,**48**(3):185~194
- [6] Litter M I. *Appl. Catal., B*, **1999**,**23**(2~3):89~114
- [7] Yu J C, Yu J, Ho W, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2002**,**148**(1~3):331~339
- [8] Yamashita H, Harada M, Misaka J, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2002**,**148**(1~3):257~261
- [9] Anpo M, Takeuchi M. *J. Catal.*, **2003**,**216**(1~2):505~516
- [10] LI Xiu-Ting(李秀婷), LIU Li-Fen(柳丽芬), YANG Feng-Lin(杨凤林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(7):1180~1186
- [11] Sung-Suh H M, Choi J R, Hah H J, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**,**163**(1~2):37~44
- [12] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**,**163**(3): 569~580
- [13] Li D, Haneda H, Ohashi N, et al. *Catal. Today*, **2004**,**93**~95:895~901
- [14] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**(51):13669~13679
- [15] XIONG Yu-Hua(熊裕华), LI Feng-Yi(李凤仪). *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(6):607~611
- [16] Paola A, Marci G, Palmisano L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(3):637~645
- [17] Graetzel M, Howe R F. *J. Phys. Chem.*, **1990**,**94**(6):2566~2572
- [18] SU Bi-Tao(苏碧桃), WANG Ke(王克), HU Chang-Lin(胡常林), et al. *Chemical Reagents(Huaxue Shiji)*, **2008**,**30**(2):112~114
- [19] Su B T, Wang K, Zuo X W, et al. *Bull. Mater. Sci.*, **2007**,**30**(6):571~574
- [20] FAN T X, SUN B H, GU J J, et al. *Scripta Mater.*, **2005**,**53**(8):893~897
- [21] Tian G L, Dong L, Wei C Y, et al. *Opt. Mater.*, **2006**,**28**(8~9):1058~1063
- [22] Fang Z B, Yan Z J, Tan Y S, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**,**241**(3~4):303~308
- [23] Mills A, Hunte S L. *J. Photochem. Photobiol., A*, **1997**,**108**(1):1~35
- [24] Faria L A, Trasatti S. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**,**340**(1~2): 145~152
- [25] Gilmar A G, ColetaBoodtsa J F. *J. Braz. Chem. Soc.*, **1999**,**10**(2):92~96
- [26] Goswami D Y. *J. Sol. Energy Eng.*, **1997**,**119**(2):101~107
- [27] Linsebigler A, Lu G, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**(3): 735~758