

Co²⁺掺杂的纳米 TiO₂ 薄膜光催化特性及电化学阻抗谱研究

梁燕萍^{*1} 贾剑平¹ 吕向菲^{1,2} 吴振森¹ 史启祯²

(¹ 西安电子科技大学理学院, 西安 710071)

(² 西北大学化学与材料科学学院, 西安 710069)

摘要: 本文采用交流电沉积技术, 在多孔氧化铝模板中合成出 Co²⁺掺杂的纳米 TiO₂ 薄膜(Co²⁺/TiO₂ 薄膜)。以次甲基蓝为降解物, 研究了纳米 Co²⁺/TiO₂ 薄膜在可见光下的催化性能, 考察了阳极偏压对光催化活性的影响。用电化学阻抗谱(EIS)研究了纳米 Co²⁺/TiO₂ 薄膜在次甲基蓝溶液中的电化学行为, 给出了相应的等效电路和半导体能带结构参数-空间电荷层宽度。研究表明, 适量 Co²⁺掺杂可以提高 TiO₂ 薄膜的光催化活性。在 Co²⁺/TiO₂ 膜电极上施加一定阳极偏压, 使空间电荷层宽度增加, 因此能有效实现光生电子-空穴分离, 进一步提高次甲基蓝的光催化降解效率。

关键词: Co²⁺掺杂的 TiO₂ 薄膜; 光催化; 阳极偏压; 电化学阻抗谱

中图分类号: O614.41+1; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)04-0633-06

The Photocatalytic Properties and Electrochemical Impedance Spectroscopy of Co²⁺ Doped TiO₂ Thin Film

LIANG Yan-Ping^{*1} JIA Jian-Ping¹ LÜ Xiang-Fei^{1,2} WU Zhen-Sen¹ SHI Qi-Zhen²

(¹School of Science, Xidian University, Xi'an 710071)

(²College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract: The Co²⁺ doped nano-TiO₂ thin film (Co²⁺/TiO₂ thin film) was prepared by the A.C. electrodeposition method into porous alumina temple. The photocatalytic property of the nano-Co²⁺/TiO₂ thin film was evaluated by degradation of methylene blue under visible light irradiation, and the effect of anode bias on photocatalytic activity was investigated. The electrochemical behavior of nano-Co²⁺/TiO₂ thin film was investigated by means of Electrochemical Impedance Spectra (EIS) in methylene blue solutions, relevant equivalent circuit and the band structure parameter-the width of space charge layer were also presented. The results show that Co²⁺ doping can improve the photocatalytic activity of nano-TiO₂ thin film. When an anode bias was applied on the nano-Co²⁺/TiO₂ thin film, the width of space charge layer increased than without the bias, suggesting more efficient separation of photogenerated electron-hole pairs, the degradation efficiency of methylene blue can be greatly increased.

Key words: Co²⁺ doped TiO₂ thin film; photocatalysis; anode bias; Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)

TiO₂ 由于具有光催化活性高、稳定性好、无毒、价廉等独特的优点, 成为最受人们青睐的一种绿色环保型光催化剂^[1-2]。但是将 TiO₂ 作为可见光光催化剂使用, 仍然存在许多问题。由于 TiO₂ 的带隙较宽,

光吸收仅局限于紫外光区域, 使得太阳能的利用率很低; 另外, 由于光激发产生的光生电子与空穴容易发生复合, 光量子效率很低。为了拓宽 TiO₂ 光谱响应范围, 有效地提高 TiO₂ 的光催化活性, 人们采

收稿日期: 2009-10-19。收修改稿日期: 2009-12-18。

陕西省自然科学基金研究计划资助项目(No.2005B10)。

*通讯联系人。E-mail: ypliange@mail.xidian.edu.cn; 会员登记号: E012500264M。

第一作者: 梁燕萍, 女, 47 岁, 博士, 教授; 研究方向: 纳米材料和表面化学。

用多种手段对 TiO_2 进行改性,主要有表面贵金属沉积^[3-4]、过渡金属离子掺杂^[5-6]、非金属掺杂^[7]、表面光敏化及复合半导体^[8-10]等;为了提高光生载流子的效率,人们还尝试利用电场^[11-12]、磁场^[13]等与光催化反应系统协同作用来提高光催化效率,降低催化剂的生产成本。尽管目前光催化技术的研究取得了较大的进展,但相关理论研究尚未成熟。电化学阻抗谱(EIS)是一个频率域的动态分析方法,可根据电极系统对于不同频率小幅值正弦波干扰信号的响应,测量电极系统在很宽频率范围的阻抗谱,进而获得电极过程动力学信息和电极界面结构信息,因此电化学阻抗谱已成为研究电化学过程以及界面反应机理的有利工具^[14-15]。本文用多孔氧化铝作为模板,通过交流电沉积法合成出 Co^{2+} 掺杂的纳米 TiO_2 薄膜($\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜)。以次甲基蓝为目标污染物,采用电化学阻抗谱,获取不同阳极偏压时 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜半导体空间电荷层的有关信息,探索半导体能带结构和光催化活性之间的关系。

1 实验部分

1.1 纳米 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜的制备

纯度为 99.9% 的铝片 (50 mm×15 mm×0.3 mm) 用汽油除去表面油污后,放入 60~65 °C 5% NaOH 的溶液中 1~5 min 进行脱脂。然后放入体积分数为 75% H_3PO_4 、25% H_2SO_4 和 5% HNO_3 的混合溶液中进行化学抛光处理(100 °C, 0.5~1.0 min)。将抛光后具有一定光洁度的铝片放入 1.7 mol·dm⁻³ 硫酸溶液中,用纯铝片作对极,进行脉冲直流阳极氧化处理(电解条件:1~3 A·dm⁻², 15~25 °C, 20~50 min, 脉冲间隙为 2 ms, 脉冲宽度为 10 ms), 获得具有一定孔穴率和一定厚度的多孔氧化铝模板。

将多孔氧化铝模板,置于 0.045 mol·dm⁻³ $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 和 0.015 mol·dm⁻³ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液中进行交流电解沉积(电解条件:4~6 V, 30~40 °C, 20~40 min, pH=3.5~4), 用钛板作对极,制备出纳米 TiO_2 薄膜。

将纳米 TiO_2 薄膜放入钴盐 (Co^{2+} : 0.356 mol·dm⁻³) 溶液中进行交流电解沉积(电解条件:8~15 V, 25~35 °C, 5~30 min, pH=4), 用不锈钢片(1Cr17Ni2)作对极,可得到纳米 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜。将制备得到 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜经过干燥后,550 °C 热处理 2 h。

1.2 光催化活性测定

纳米 TiO_2 薄膜及纳米 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜光催化降

解实验在圆柱型反应器中进行。以次甲基蓝溶液为降解物,起始浓度为 3.0 mg·dm⁻³, 体积为 0.1 dm⁻³, 将薄膜试片(面积约 12 cm²)垂直浸入溶液。以普通白炽灯泡(25 W)和紫外灯(20 W, $\lambda=253.7$ nm)为光源,灯距离反应器 10 cm,在可见光和紫外光下进行催化实验。借助 721 型分光光度计,每隔 20 min 取样一次,分析次甲基蓝剩余浓度。溶液的初始吸光度记为 A_0 ,不同光催化降解时间后溶液的吸光度记为 A_t ,薄膜的光催化特性用次甲基蓝溶液的降解率来衡量,降解率 η 计算公式为:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

1.3 光吸收特性及电化学阻抗谱测试

用 TU-1900 型双光束紫外-可见分光光度计(带积分球, BaSO_4 为参比标准白板)测定 TiO_2 薄膜和 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜的紫外-可见吸收光谱,波长范围为 200~800 nm。

实验选取起始浓度为 3.0 mg·dm⁻³ 的次甲基蓝溶液作为光电催化降解体系,以 TiO_2 薄膜或 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜(面积约 4 cm²)为工作电极,大面积铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,在室温 298 K 下操作。采用国产 TD3691 型恒电位仪和 TD1250 型频响分析仪,测量 TiO_2 薄膜和 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜电化学阻抗谱(EIS),借助配套的阻抗分析软件得到薄膜电极半导体能带结构特征参数值。EIS 测试所用交流电位幅值为 10 mV,测试频率为 0.1 Hz~50 kHz。

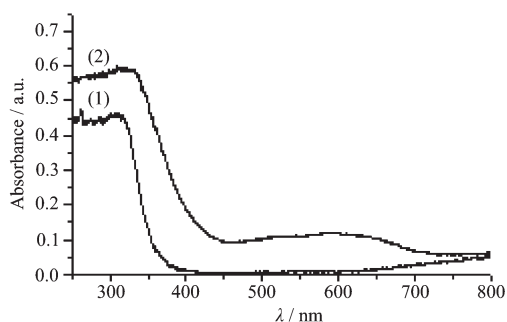
2 结果与讨论

2.1 TiO_2 薄膜和 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜紫外-可见吸收光谱

图 1 是 TiO_2 薄膜以及 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜的紫外-可见吸收光谱。可看出 TiO_2 薄膜在 250~380 nm 附近出现了明显的吸收,这是由于半导体的本征吸收造成的。而 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜的吸收带变宽,除了在 250~480 nm 附近出现了明显的吸收外,在 480~800 nm 范围也有一定的吸收,这主要是膜层中的钴吸收造成的。

如果吸收边的位置由吸收值外延到零时所对应的波长来确定, TiO_2 薄膜的吸收边为 380 nm, $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜吸收边为 480 nm,与 TiO_2 薄膜的吸收边相比,发生了明显红移。

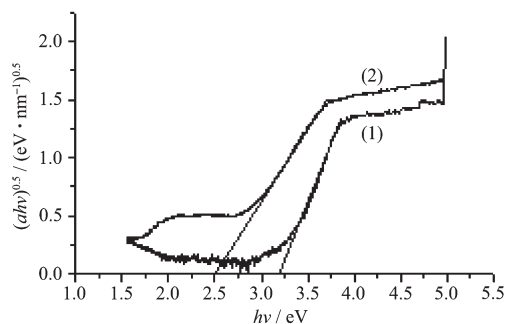
由于带边区域的光吸收值满足半导体光吸收

图1 TiO₂(1)和Co²⁺/TiO₂(2)薄膜的紫外-可见吸收光谱Fig.1 UV-Vis absorption spectra of TiO₂(1) and Co²⁺/TiO₂(2) film

带边公式^[16]

$$(ah\nu) \propto (h\nu - E_g)^2 \quad (1)$$

式中 a 为吸光度 (与吸收系数成正比), $h\nu$ 为入射光子能量, E_g 是带隙宽度, 通过 $(ah\nu)^{0.5} \propto h\nu$ 关系曲线, 如图2所示, 然后通过外推法连线即可估算纳米TiO₂薄膜和Co²⁺/TiO₂薄膜禁带宽度 E_g , 从图2可以估算TiO₂薄膜禁带宽度 E_g 为3.20 eV, 与锐钦矿相的理论值相近。而Co²⁺/TiO₂薄膜禁带宽度减小至2.5 eV, 使长波长光子也能被吸收, 所以, Co²⁺掺杂使TiO₂吸收光谱范围进一步向长波长方向扩展, 提高了太阳光的利用率。

图2 TiO₂(1)和Co²⁺/TiO₂(2)薄膜的 $(ah\nu)^{0.5} \propto h\nu$ 关系曲线Fig.2 Curves of $(ah\nu)^{0.5} \propto h\nu$ for TiO₂(1) and Co²⁺/TiO₂(2) film

2.2 Co²⁺/TiO₂薄膜的光催化性能

图3为TiO₂薄膜在紫外光照射下, 光催化降解次甲基蓝效率 η 与降解时间 t 关系曲线。图4为TiO₂薄膜、Co²⁺/TiO₂薄膜以及施加0.3 V阳极偏压的Co²⁺/TiO₂薄膜在可见光照射下, 光催化降解次甲基蓝效率 η 与降解时间 t 关系曲线。

可以看出, 随着反应时间的增长, 次甲基蓝降解程度逐渐增加。因为, 随着反应时间的延长, 薄膜电极上产生的电子-空穴对增加, 相应的高活性羟基自由基也随之增多, 所以光催化降解程度增加。

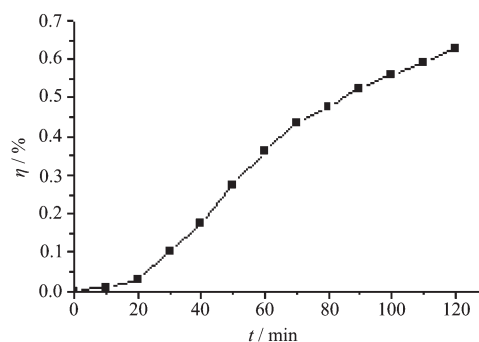
图3 紫外光下TiO₂薄膜对次甲基蓝降解曲线

Fig.3 Degradation curves of methylene blue under ultraviolet light

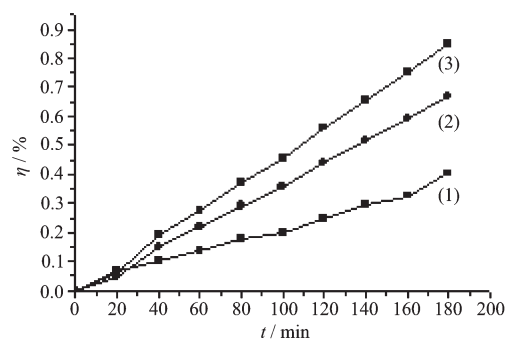


图4 可见光下薄膜对次甲基蓝降解曲线

Fig.4 Degradation curves of methylene blue under visible light: (1) TiO₂, (2) Co²⁺/TiO₂, (3) Co²⁺/TiO₂ under 0.3 V anode bias

同时还可看出, 紫外光照射120 min, TiO₂薄膜对次甲基蓝的降解率达61%; 而可见光照射180 min, TiO₂薄膜对次甲基蓝的降解率不到40%, 说明可见光下光催化降解效率较低; 但是Co²⁺/TiO₂薄膜, 对次甲基蓝的降解率提高至67%, 说明Co²⁺掺杂修饰提高了的可见光催化效率; 施加0.3 V的偏压Co²⁺/TiO₂薄膜, 对次甲基蓝的降解率可进一步提高至85%。

综上所述, Co²⁺掺杂修饰可以改善TiO₂光催化性能, 尤其是可实现在可见光条件下TiO₂光催化降解反应。从化学的观点看, Co²⁺半径为0.074 nm, 与Ti⁴⁺半径0.068 nm非常接近^[17], 因此, Co²⁺较容易取代晶格位置上的Ti⁴⁺或者进入晶格间隙, 均匀地分散在TiO₂基质中, 在TiO₂的带隙中形成了缺陷能级, 并且能级交错, 相应减小了禁带宽度, 这时, 半导体光生电子在吸收较低能量时即可发生跃迁, 从而导致光谱红移和光响应范围扩大, 提高了太阳光利用率, 有利于光催化活性的提高; 另外, 掺杂可能形成掺杂能级^[18], 使能量较小的光子能够激发到掺杂

能级上捕获电子和空穴,提高了光子的利用率。

给薄膜电极施加一定的阳极偏压,增加了电子跃迁几率,有利于光生电子和空穴的产生。同时施加偏压可以在工作电极上形成一个电势梯度^[11],有效促使光生电子和空穴向相反方向移动,阻碍了电子和空穴的复合,加速了它们的分离,提高了光催化的性能。

2.3 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜的交流阻抗性质

图 5 为纳米 TiO_2 薄膜、 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜在次甲基蓝溶液中的交流阻抗复数平面(Nyquist)图。

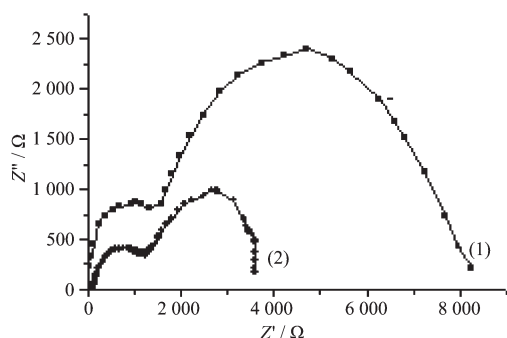


图 5 TiO_2 和 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜的 Nyquist 图

Fig.5 Nyquist plot of the TiO_2 film (1) and $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ film (2)

由图可知, TiO_2 薄膜、 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜在 Nyquist 图高频区为一不完整的半圆弧,此半圆的直径与膜层的阻抗有关,这是由于电子通过膜层发生欧姆极化引起的,中频到低频区的 Nyquist 图基本为完整的半圆弧,圆弧半径与电极反应过程的法拉第阻抗及光生电子-空穴对的分离效率相关^[9],决定着光催化反应速率的大小,圆弧半径越小,说明反应速率越快和光生电子-空穴复合速率低。显然,与纳米 TiO_2 膜电极比较, $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜电极在 Nyquist 图的低频区阻抗圆弧半径明显减少,表明 Co^{2+} 掺杂修饰的 TiO_2 薄膜具有较快的光催化反应速率和较低的光生电子-空穴复合速率,表现出良好的光催化性能。

图 6 是 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜在不同阳极偏压时的光催化降解次甲基蓝的 Nyquist 图。可以看出,随着偏压的增大,高频区的圆弧有相近的频率和阻抗值,但低频区阻抗圆弧的半径减小。据半导体物理理论^[20],外加电场即阳极偏压,改变了 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜体内能带弯曲量,使能带弯曲量增大,提高了光生电子-空穴的分离效率,减少其无效复合,使法拉第电流显著增大,羟基自由基产生的活性增加。这一

结果与上述施加偏压的 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜光催化性能进一步提高的结果一致。

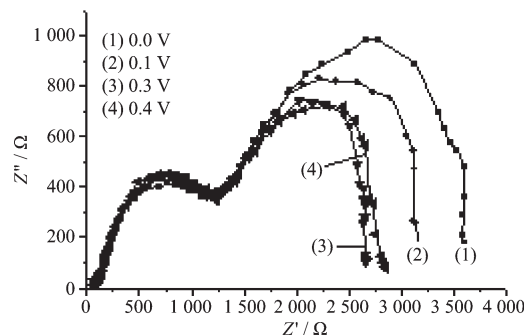


图 6 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜不同偏压下的 Nyquist 图

Fig.6 Nyquist plot in different anode bias of $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ film

图 6 结果还表明,阳极偏压增加至为 0.3 V 时, Nyquist 图中低频区阻抗圆弧的半径最小,若再增加阳极偏压至 0.4 V,阻抗圆弧的半径反而变大。可能的原因是因为 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜的厚度有限^[21],光生电子的数量也是一定的。当外加阳极偏压达到一定值时,电子-空穴已达到充分分离,继续增加偏压对分离电荷已没有更大贡献。相反,还可能降低电极上电子消耗还原反应的推动力,同时某些副反应速率也会提高,总的结果,使得阻抗增加,光催化反应速度减慢。

2.4 TiO_2 薄膜和 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜等效电路模型的建立

TiO_2 薄膜和 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜是由多孔氧化铝膜和孔中沉积的 TiO_2 或 Co^{2+} 组成,可以用串联或并联的电阻和电容等元件组成的等效电路来描述其电化学行为。借助阻抗分析软件对 TiO_2 薄膜和 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜阻抗图谱进行解析,得到图 7 的电化学体系等效电路图 $[R(\text{CR}(\text{CR}))]$ 。

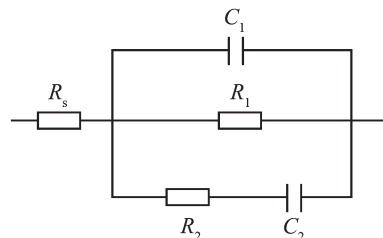


图 7 TiO_2 和 $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜等效电路图

Fig.7 Equivalent circuit of TiO_2 film and $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2$ film

该等效电路由两部分串连而成:第一部分是溶液的电阻 R_s ;第二部分是多孔氧化铝膜的电容 C_1 、电极反应电阻 R_1 、半导体空间电荷层电容 C_2 和带电离子迁移电阻 R_2 这三小部分并联而成。拟合的

数据结果见表 1。

可以看出,Co²⁺/TiO₂ 薄膜的电极反应电阻 R_1 较

TiO₂ 薄膜减少很多,从而使得电化学反应容易进行。

表 1 等效电路图拟合的数据表

Table 1 Fitting constants obtained film Equivalent circuit

	R_s / Ω	$C_1 / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	R_1 / Ω	$C_2 / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	R_2 / Ω
TiO ₂ film	134	0.58	7 230	6.67	2 440
Co ²⁺ /TiO ₂ film	130	0.20	3 320	8.96	1 600

2.5 Co²⁺/TiO₂ 薄膜能带结构特征参数的计算

在电解液中,TiO₂ 半导体/溶液界面可大致划分为 3 个剩余电荷区,半导体表面下的空间电荷层、溶液一侧的紧密双电层和液相中的分散层,界面电势差主要降落在空间电荷层内^[20],因此,外加电压的变化主要引起空间电荷层中的电势差的改变。空间电荷层能有效分离光生电子和空穴,与半导体光电催化活性密切相关。

采用阻抗图谱分析软件 ZsimpWin,选取等效电路模型 R(CR(CR)),得到不同阳极偏压 E 时的空间电荷层电容 C_{sc} 。 C_{sc} 与 E 的关系可用 Mott-Schottky 关系式来描述^[22],

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon_{sc} \epsilon_0 e N_D S^2} (E - E_{fb} - \frac{kT}{e}) \quad (2)$$

式中, ϵ_{sc} 为 TiO₂ 的介电常数,取值约 80^[23]; ϵ_0 为真空中介电常数; e 为元电荷电量; N_D 为半导体本征载流子浓度; S 为薄膜的面积; E 为相对于参比电极施加的偏压; E_{fb} 为平带电势。

做出 Co²⁺/TiO₂ 薄膜 C_{sc}^{-2} - E 关系图,如图 8。求得直线的斜率 B 和直线与横轴的截距 V 后,可求得载流子的浓度 N_D 和电极的平带电位 E_{fb} 。

$$N_D = \frac{2}{\epsilon_{sc} \epsilon_0 e S^2 B} = 8.97 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (3)$$

$$E_{fb} = V + \frac{kT}{e} = -0.28 \text{ V} \quad (4)$$

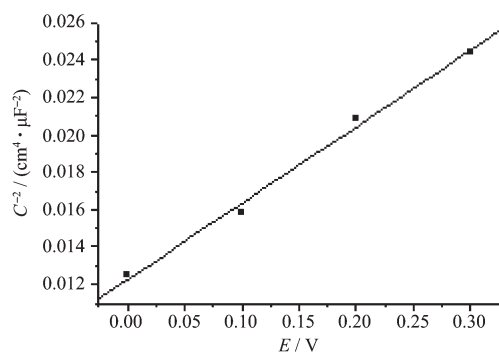


图 8 Co²⁺/TiO₂ 薄膜的 Mott-Schottky 图

Fig.8 Mott-Schottky curve for Co²⁺/TiO₂ film

还可根据 N_D 和 E_{fb} 数据,按下式可进一步计算空间电荷区能量弯曲量 V_B 和半导体空间电荷层宽度 W ,计算结果列在表 2。

$$V_B = E - E_{fb} \quad (5)$$

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_{sc} \epsilon_0 V_B}{e N_D}} \quad (6)$$

表 2 Co²⁺/TiO₂ 薄膜能带结构参数计算值

Table 2 Calculated parameters of band for Co²⁺/TiO₂ film

E / V	N_D / cm^{-3}	E_{fb} / V	V_B / V	W / nm
0.00	8.97×10^{18}	-0.28	0.28	16
0.10			0.38	19
0.20			0.48	22
0.30			0.58	24

由计算结果可知,半导体空间电荷层宽度 W 及能量弯曲量与外加阳极偏压有关,增大偏压使半导体空间电荷层中宽度增加,能带弯曲量愈大,减小了光生电子-空穴的无效复合,使半导体表面上载流子浓度增大,光催化活性提高。

3 结 论

与 TiO₂ 薄膜电极比较,Co²⁺掺杂修饰的 TiO₂ 薄膜对可见光的响应提高,吸收光谱进一步向可见光区延伸,因此提高了薄膜电极在可见光下的催化活性。

纳米 Co²⁺/TiO₂ 薄膜光催化活性与外加阳极偏压密切相关,增加阳极偏压,空间电荷层宽度 W 增大,使光生电子和空穴能够更有效分离,光催化活性明显增加。

参考文献:

- [1] Zhang X W, Du J H, Lee P F, et al. *J. Membr. Sci.*, **2008**, **313**:44-47
- [2] Chen X, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**, **107**:2891-2895
- [3] Chang C C, Chen J Y, Hsu T L, et al. *Thin Solid Films*,

- 2008,516**:1743-1747
- [4] Seery M K, George R, Floris P, et al. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2007,189**:258-263
- [5] Hu C, Tang Y C, Tang H X. *Catal. Today*, **2004,90**:325-330
- [6] Jing D W, Zhang Y J, Guo L. *Chem. Phys. Lett.*, **2005,415**:74-78
- [7] SHENG Yong-Gang(盛永刚), LIANG Li-Ping(梁丽萍), XU Yao(徐耀), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008,24**(1):78-82
- [8] CHENG Gang(程刚), ZHOU Xiao-De(周孝德), LI Yan(李艳), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2007,28**(10):885-889
- [9] ZHONG Chao-Yang(钟超阳), PAN Hai-Bo(潘海波), GUO Long-Fa(郭龙发), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2007,27**(11):2329-2332
- [10] Huang C Y, Hsu C Y, Chen J G, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006,90**:2391-2397
- [11] HUANG Jin-Qiu(黄金球), TANG Chao-Qun(唐超群), MA Xin-Guo(马新国), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2006,27**(9):783-786
- [12] SUN Lan(孙岚), LI Jing(李静), WANG Cheng-Lin(王成林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009,25**(2):334-338
- [13] ZHAO Jing-Lian(赵景联), CHONG Fa-Guo(种法国), ZHAO Liang(赵靓), et al. *J. Xi'an Jiaotong Univ. (Nat. Sci.) (Xi'an Jiaotong Daxue Xuebao)*, **2006,40**(7):851-855
- [14] CHU Dao-Bao(褚道葆), ZHANG Jin-Hua(张金花), FENG De-Xiang(冯德香), et al. *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2006,23**(3):251-255
- [15] Spagnol V, Sutter E, Debiemme C C, et al. *Electrochim. Acta*, **2009,54**:1228-1232
- [16] LIU Chun-Yan(刘春艳). *Nano-photocatalytic and Photocatalytic Environmental Purification Materials*(纳米光催化及光催化环境净化材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2008.22**
- [17] ZHU Yu-Zhen(朱裕贞), GU Da(顾达), HEI En-Cheng(黑恩成). *The Basis of Modern Chemistry: Vol.1*(现代基础化学:上册). Beijing: Chemical Industry Press, **1998.90**
- [18] HUANG Xue-Feng(黄雪峰), TANG Yu-Chao(唐玉朝), HUANG Xian-Huai(黄显怀), et al. *J. Hefei Univ. Technol.: Nat. Sci. (Hefei Gongye Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2006,29**(9):1124-1128
- [19] Leng W H, Zhang Z, Zhang J Q, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005,109**(31):15008-15023
- [20] WU Hui-Huang(吴辉煌). *Electrochemistry*(电化学). Beijing: Chemical Industry Press, **2004.26-34**
- [21] YIN Li-Song(尹荔松), XIANG Cheng-Cheng(向成承), WEN Li-Shi(闻立时), et al. *World Sci-Tech R&D (Shijie Keji Yanjiu Yu Fazhan)*, **2007,29**(3):1-5
- [22] Morrison S R, Translated by WU Hui-Huang(吴辉煌). *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*(半导体与金属氧化膜的电化学). Beijing: Science Press, **1988.134**
- [23] LENG Wen-Hua(冷文华), ZHANG Zhao(张昭), CHENG Shao-An(成少安), et al. *Chinese J. Chem. Phys. (Huaxue Wuli Xuebao)*, **2001,14**(6):705-710