

TiO₂ 纳米带光催化二氧化碳甲烷化

李锦丽^{1,2} 付 宁¹ 吕功煊^{*,1}

(¹ 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

(² 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

摘要: 研究了在常温常压下 TiO₂ 纳米带光催化 CO₂ 催化加氢气反应。在紫外光照射下, 二氧化碳的加氢还原产物为甲烷。利用高分辨 TEM, XRD, UV-Vis DRS, 低温氮吸附-脱附, TG 等考察了催化剂与甲烷产率的构效关系。结果表明, 在 600 °C 焙烧时得到的双晶材料具有最佳的光催化活性。优异的光催化活性主要得益于 TiO₂ 双晶脱水纳米带(DNR Bicrystalline dehydrated nanoribbon)。上面形成的纳米晶界能够提高催化剂在紫外区的光吸收能力, TiO₂(B) 和锐钛矿独特的双晶间隔结构也提高了界面电荷分离的效率。担载贵金属 Pt 显著地提高了反应速率。

关键词: CO₂ 加氢; 光催化; 甲烷化

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)12-2175-07

Photocatalytic Methanation of CO₂ over TiO₂ Nanoribbons

LI Jin-Li^{1,2} FU Ning¹ LÜ Gong-Xuan^{*,1}

(¹Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract: The photocatalytic hydrogenation of CO₂ over TiO₂ bicrystalline dehydrated nanoribbons (DNR) was investigated at normal temperature and pressure. Under UV irradiation, generation of methane via CO₂ hydrogenation was observed. Quantitative structure-activity relationship (QSAR) of photocatalysts and methane production rate was correlated, based on results of high-resolution TEM, XRD, UV-Vis DRS, nitrogen adsorption-desorption, thermal gravimetric (TG) studies. The results indicate that bicrystalline photocatalyst obtained at 600 °C exhibits the highest photoactivity. Excellent photocatalytic activity could be mainly attributed to the enhanced absorption in UV region by nano-cavities of DNR, and the unique alternative bicrystalline structure of TiO₂(B) and anatase in the samples, which could improve the efficiency of interfacial charge separation. Supporting of Pt significantly increases the reaction rate.

Key words: hydrogenation of CO₂; photocatalysis; methanation

CO₂ 的活化, 特别是在常温常压下的活化转化是科学界梦寐以求要实现的目标。在自然界中, 绿色植物在阳光的驱动下可以利用光合作用使 CO₂ 和水发生反应合成碳水化合物。然而, 人工模拟光

合作用还没有取得真正的成功, 主要原因是 CO₂ 的化学惰性, 要使它活化需要比较高的温度和适合的催化剂。近年来, CO₂ 加氢合成甲烷、甲醇、甲醛、甲酸等有机物成为人们重视的研究课题^[1-2]。

收稿日期: 2010-05-17。收修改稿日期: 2010-07-15。

国家自然科学基金 973, 863(No.2007CB613305, 2009CB220003, 2009AA05Z117)和中国科学院“太阳能能源行动计划”(No.KGCX2-YW-390-1, KGCX2-YW-390-3)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gxlu@lzb.ac.cn

第一作者: 李锦丽, 女, 23 岁, 本科生; 研究方向: 光催化。

CO₂ 的加氢甲烷化,即 Sabatier^[3-4]反应早已经有报道,但是该反应需要比较高的温度,这反映出二氧化碳的活化相当困难。利用光催化反应可以将二氧化碳与氢气进行反应,得到甲烷^[5-8]。但到目前为止,反应的速率还比较低,主要的原因是光催化反应中光诱导产生的电荷利用效率低。近年来的研究发现以 TiO₂ 与浓 NaOH 溶液在水热条件下反应生成的一维 TiO₂ 材料具有优良的光生电荷利用效率^[9-11]。另一些研究组发现在焙烧这些一维 TiO₂ 材料能够得到锐钛矿和 TiO₂(B) 的双晶产物^[12-14],它们也具有良好的光催化效率。本工作用水热法制备了 TiO₂ 纳米带(NR),并用短时焙烧方法制备了锐钛矿/TiO₂(B) 双晶脱水 TiO₂ 纳米带(DNR)复合物,这种材料表现出对二氧化碳甲烷化优异的反应性能,其中在 600 °C 焙烧时得到的双晶材料具有最佳的光催化活性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 0.75 g P25 加入到 45 mL 10 mol·L⁻¹ 的 NaOH 水溶液中,超声 10 min,然后转移到 60 mL 带有聚四氟乙烯内衬的高压釜中在 200 °C 反应 24 h。水热反应完毕后,将下层沉淀物抽滤,用蒸馏水反复洗涤至 pH=7,然后在磁力搅拌下加入 1000 mL pH=1 的 HCl 水溶液,搅拌 5 h,然后过滤,用蒸馏水洗至无 Cl⁻备用。将最后的产物放于烘箱中 60 °C 干燥过夜,即得到钛酸纳米带(NR)。在紫外光照射下,将适量的 Pt(0.5wt%)负载于 NR 之上,固体产物在不同温度下短时(30 min)焙烧得到 Pt/DNR。根据焙烧的温度,把这些样品分别命名为“DNR-500”、“DNR-600”和“DNR-800”,表明催化剂分别经 500、600 和 800 °C 焙烧处理。

1.2 催化剂表征

Pt/DNR 催化剂表面负载的 Pt 颗粒形态用 JEOL JEM-2010 型高分辨透射电镜(TEM)观察,操作电压为 100 kV,电镜样品由 Pt/DNR 催化剂在乙醇中超声分散 10 min 制得。催化剂的晶体结构由日本 Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪测定,工作电压 50 kV,工作电流 80 mA,2 θ 为 10°~80°,在 Cu K α (λ =0.154 18 nm)辐射条件下闪烁计数器记录催化剂的 X 射线衍射强度。催化剂的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)在 U-3010 型紫外-可见光谱仪上测定,以 BaSO₄ 作为参比。催化剂的比表面积和孔体积通过低温氮吸附-脱附(BET)方法,在 ASAP

2010 仪上测定,吸附气体为氮气,操作温度为液氮 77 K。

1.3 光催化实验

光催化反应在一个体积约 140 mL 的侧面带有 10.2 cm² 平面窗口并配有隔绝空气的胶膜的石英瓶中进行。称取 300 mg 催化剂置于反应瓶中,反应前用氩气置换 40 min 以除去瓶内空气,加入反应混合气 CO₂ 和 H₂(12 mL CO₂+48 mL H₂,体积比为 1:4)。为了使反应能够更好地进行,反应前,应尽量使催化剂均匀地分散在石英瓶内壁上。光源为 200 W 高压汞灯,侧面照射。反应产物用 1 mL 的注射器通过硅橡胶密封膜取样 1 mL 手动注入气相色谱仪(GC112A),检测器为 FID,载气为氮气,所用毛细管柱为大口径 HP-5 毛细管色谱柱,规格为 30 m×0.53 mm×0.5 μ m,进样口温度为 220 °C,分流进样,分流比为 10:1,载气流速为 4.5 mL·min⁻¹,柱箱温度 120 °C,检测器温度 240 °C。通过测量反应一定时间后产物的峰面积确定反应速率。

1.4 同位素示踪实验

称取 300 mg Pt(1.25%)/TiO₂ 催化剂和 200 mg 含有 ¹³C 碳酸钡(Ba(¹³CO₃)₂),MSD,Merck,91.8%(atom% ¹³C),并把二者混合均匀,置于石英瓶中,用氩气置换 40 min 以除去瓶内空气,加入 60 mL H₂ 气,紫外光照射下反应。反应产物用 1 mL 的注射器通过硅橡胶密封膜取样 0.2 mL 手动注入色质联用仪进行定性分析,(Agilent:GC-7890A;MS-5975C),色谱仪载气为氩气,所用毛细管柱为 HP-5 石英毛细管色谱柱,规格为 30 m×0.25 mm×0.25 μ m,进样口温度为 220 °C,分流进样,分流比为 50:1,载气流速为 1 mL·min⁻¹,柱箱温度 120 °C,检测器温度 240 °C。

2 结果与讨论

2.1 3 种不同催化剂的甲烷与氢气反应实验结果

1979 年,Honda 和合作者发现在半导体与水的悬浮体系中,光催化还原二氧化碳可以得到甲酸、甲醛、甲醇和甲烷^[5],而 Gratzel 等^[5]在研究二氧化碳和氢的气相反应时,使用 Ru-RuO_x 共负载在 TiO₂ 上的催化剂,得到了甲烷。但是随后 Melsheimer 等^[7]的研究发现,这些甲烷仅仅是热反应的产物,与光反应无关。但 Adachi 等^[16]的后续研究发现在 Cu 负载的 TiO₂ 上可以得到显著产量的烃,包括甲烷,乙烯和乙烷。其他的研究小组也得到了显著产量的甲烷^[6,8]。近年来,越来越多的证据表明,二氧化碳在光

照条件下,与氢气反应可以得到甲烷或者其它的烃类^[17-18],为避免热反应的影响,本文用夹套去除了光源的红外辐射,并在催化剂评价之前,进行了无光照的对照试验。结果表明,在无光照和无催化剂的条件下,二氧化碳与氢气不发生反应。只有在催化剂,二氧化碳与氢气混合物和光照条件同时满足时,才有甲烷产物生成。典型的结果如图 1 所示,除氢气外,气体产物中仅出现甲烷的色谱峰(二氧化碳在 FID 检测器不出峰)。3 种不同催化剂(DNR-500、DNR-600、DNR-800(c))得到的甲烷产率表现出显著差异。同位素标记实验表明,质量数为 17 的 ¹³CH₄ 的特征峰为含有同位素碳的甲烷,证明得到的气相甲烷中的碳元素来自于二氧化碳或者碳酸盐。

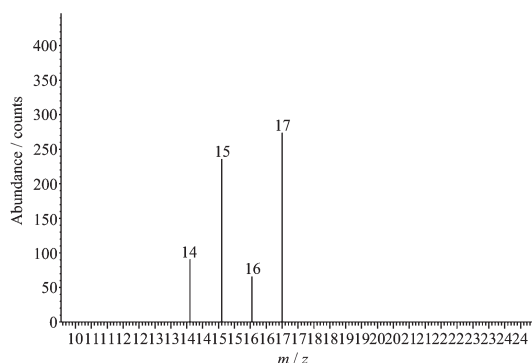


图 1 DNR-500 催化剂上同位素标记的色谱质谱结果
Fig.1 GC-MS results for methane isotope labeling sample over DNR-500 catalyst

图 2 给出了 3 种不同催化剂催化二氧化碳与氢气的实验结果。从结果可以看出,3 种催化剂均可以得到明显量的甲烷。经过 500 °C 焙烧的 DNR-500 催化剂虽然初始活性比较低,但在反应考察的时间范围内相对保持稳定,在反应一段时间后,还略有增加。而在 600 和 800 °C 焙烧的样品则表现出较高

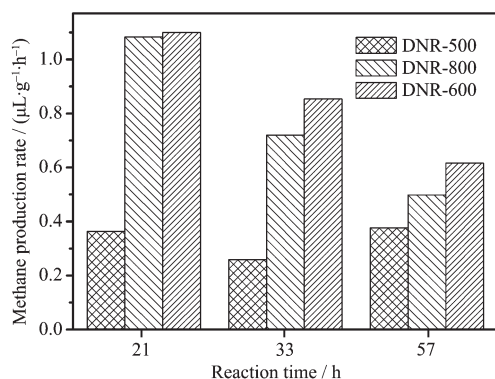


图 2 不同催化剂催化二氧化碳与氢气反应活性比较
Fig.2 Comparison of catalytic activities over different samples

的初始活性,但随着反应的延续,活性略有下降,且 800 °C 焙烧样品催化活性下降更快。

2.2 不同催化剂结构表征

3 种不同的催化剂典型的 XRD 结果如图 3 所示。

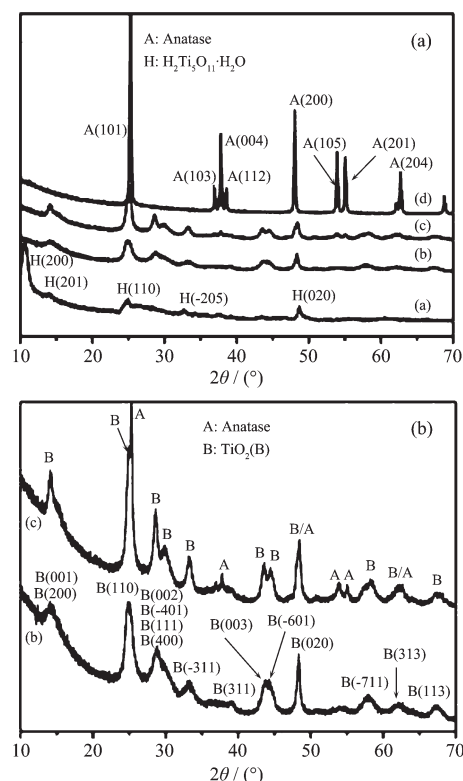


图 3 (a) NR (a) 及 DNR-500 (a), DNR-600 (b), DNR-800 (c) 的 DNR 的 XRD 图

Fig.3 (a) XRD patterns of the as-synthesized NR (a), DNR-500 (a), DNR-600(b), and DNR-800 (c)

XRD 结果表明,在 500 °C 焙烧的 DNR-500 样品中仅观察得到亚稳态 TiO₂(B) 的单晶结构的特征衍射峰;当焙烧温度为 600 °C 时,我们能够清楚地看到有新的衍射峰出现,即 TiO₂(B)/锐钛矿双晶结构的特征衍射峰;当焙烧温度进一步提高到 800 °C 时,此时只能观察到锐钛矿的单晶结构的特征衍射峰。对照催化剂活性结果说明,TiO₂(B) 和锐钛矿晶相达到共存时,催化剂便显示更好的催化活性。但是单独的锐钛矿晶相催化剂活性下降,且较两相共存催化剂活性下降的更快。

图 3a 中的衍射峰与文献所报道的物相一致^[19],主要归属为单斜晶系层状钛酸水合物 H₂Ti₅O₁₁·nH₂O(JCPDS 440131);晶胞常数与单斜晶胞的相接近 $a=2.000\ 5\ \text{nm}$, $b=0.376\ 3\ \text{nm}$, $c=1.499\ 8\ \text{nm}$, $\beta=124.01^\circ$ (例如, $d_{200}=0.829\ 0\ \text{nm}$, $d_{004}=0.311\ 1\ \text{nm}$ 和

$d_{020}=0.1882\text{ nm}$)^[20]。在 $2\theta=10^\circ$ 的衍射峰可以归为层状钛酸化合物的(200)晶面特征衍射峰^[20]。当在 500°C 焙烧 30 min 后,曲线(b)显示得到了亚稳态 $\text{TiO}_2(\text{B})$ (PDF:46-1238,单斜晶系,空间群为 $C2/m$)。当焙烧温度进一步提高至 600°C ,按照 JCPDS 衍射数据和文献报道^[12-14,21],DNR-600 发生了另外一种晶相结构变化(PDF:84-1285,四方结构,空间群 $I4/m$)。此时 DNR-600 具有 $\text{TiO}_2(\text{B})$ /锐钛矿双晶结构。当焙烧温度提高至 800°C ,则仅有锐钛矿晶型存在。

图 4 给出了 NR 的 TG/DTG/DSC 曲线,氮气流速为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,加热速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,其它条件与 DNR 的焙烧升温速率一致。在 TG 曲线中,在 400°C 以下主要有不断失重的现象发生。TG/DTG 曲线按照 DTG 的失重峰(Td)分为 3 个阶段。第一阶段是从室温升至 300°C ,可以观察到有 15% 的质量损失,这是由于层内羟基基团的失去和物理吸附水的脱附造成的。这一阶段对应的是 DSC 曲线的吸热峰。第二阶段是从 300 至 500°C ,质量损失约为 3%,这是由于如 DTG 中在 $345, 433$, 和 485°C 失去结晶水所造成的。在这一阶段,可以在 DSC 曲线上观察到 348°C 的放热峰,这对应于层状钛酸化合物向 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相的结构转变。这与在 400°C 的 XRD 所观察到的新相形成的结果一致。第三阶段是从 500 到 800°C ,其间质量损失为 0.3%,这是由 DTG 所示在 528 和 565°C $\text{TiO}_2(\text{B})$ 失去剩余 $-\text{OH}$ 后形成锐钛矿 TiO_2 所致,这与在 600°C 所形成的双晶结构相一致。TG/DTG/DSC 曲线与 XRD 的结果相吻合。

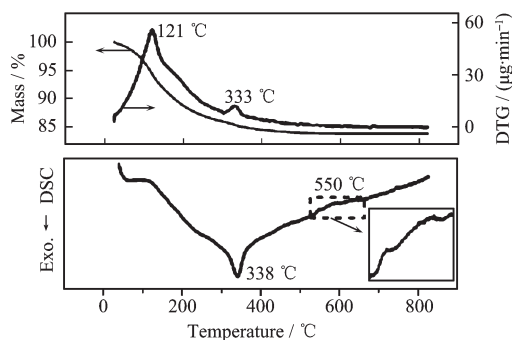


图 4 NR 的 TG/DTG/DSC 热分析谱图
(插入图局部放大图)

Fig.4 Thermal analysis (TG/DTG/DSC) curves of NR at $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ramp (inset: amplified curve)

图 5a 中可以看出,纳米带的长度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$,宽度为 $35\sim 55\text{ nm}$ 。但是,一些 NR 看上去比其它的显得更厚一些,这是由于这些纳米带容易形成束

状。图 5b 显示了单根 NR 的高分辨 TEM 图,可以看出,其中心宽度约为 41 nm ,而边缘壳层约为 5 nm ,这可以通过较暗的内层与较亮的外层之间的对比来判断。通过此纳米带的垂直照片可判断其晶面间距为 $d_{200}=0.83\text{ nm}$ 和 $d_{004}=0.31\text{ nm}$ 。

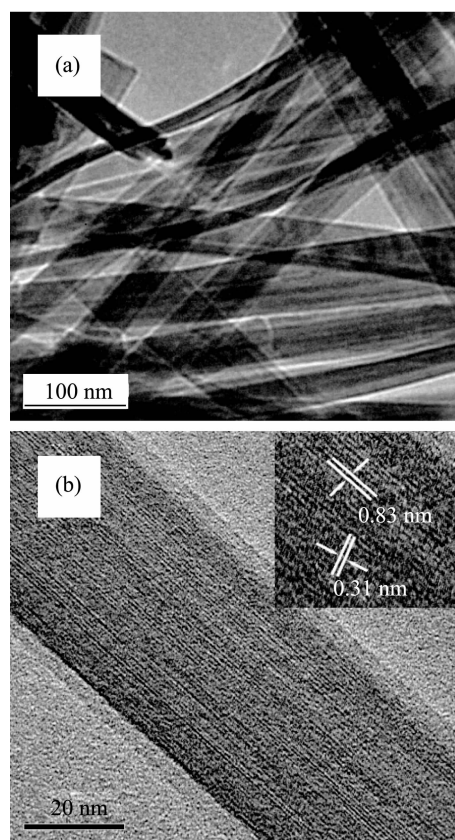


图 5 $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 纳米带的 TEM (a),HRTEM (b)
Fig.5 (a) TEM image of synthesized $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$ nanoribbons, (b) HRTEM image of $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$ nanoribbons

图 6(a)~(f) 为 $500, 600, 800^\circ\text{C}$ 焙烧 30 min 的 DNR 样品的形貌。当焙烧温度从增加至 500°C ,并未导致形貌的显著改变,但能够通过本体黑色的 DNR 上的亮点观察到有很多纳米孔穴分布在纳米带上。图 6(d) 显示 DNR-600 上致密分布纳米孔穴的尺寸约 $2\sim 15\text{ nm}$ 。这些失水层状纳米带的孔穴能通过 Han 等^[22]报道的反向-晶型生长的模型来解释。通过光还原的方法,能够将 Pt 担载在纳米带的表面,尺寸为 $2\sim 5\text{ nm}$ 。

我们发现纳米孔穴的数量随着焙烧温度的提高而增多。当焙烧温度升高至 800°C 时,DNR 的表面变得光滑;这种改变在纳米带的末端能够更清楚的观察到。通过测量晶格条纹(图 6(e)),在 DNR-600 的

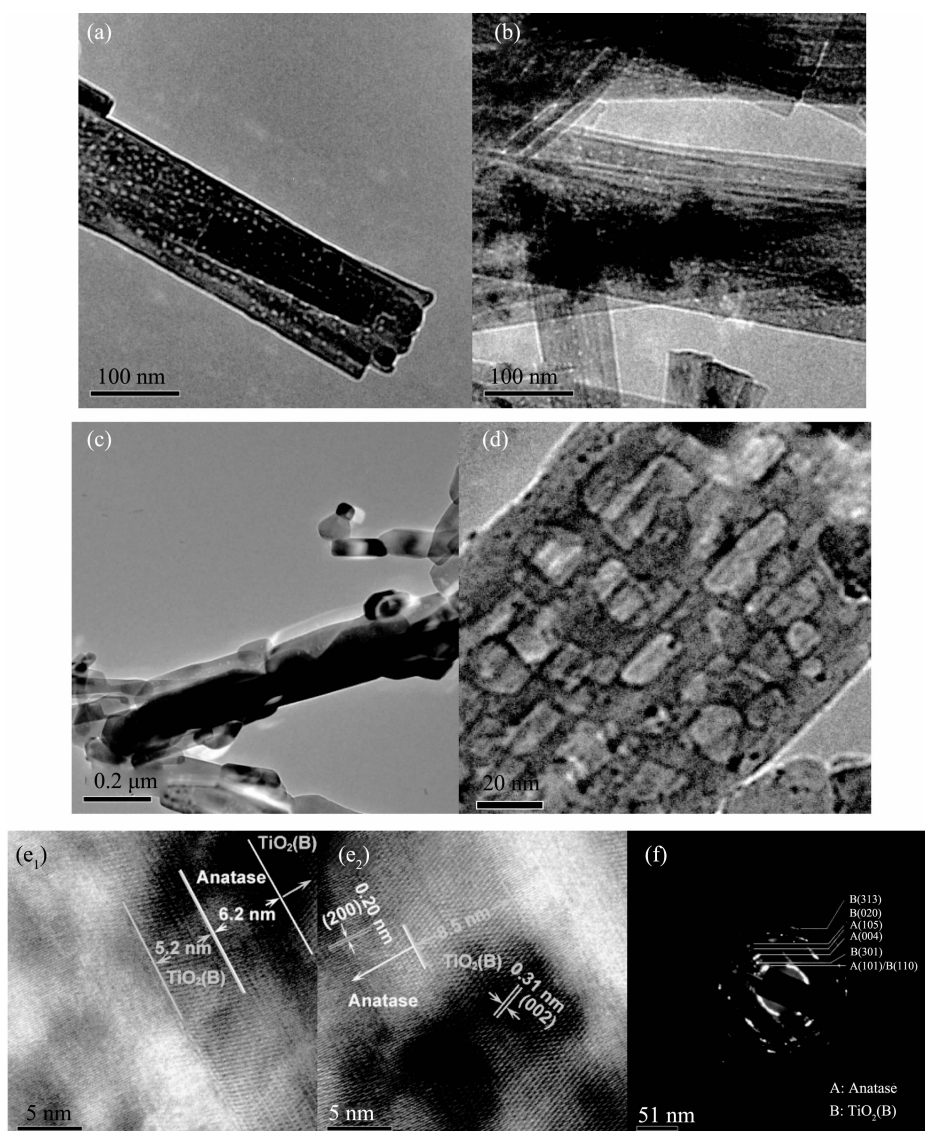


图 6 DNR-500 (a), DNR-600 (b), DNR-800 (c) 的 TEM 图;(e)和(f)分别是 DNR-600 的 HRTEM 和 SAED 图
Fig.6 TEM images of DNR-500 (a), DNR-600 (b), DNR-800 (c); (e) and (f) are HRTEM images and SAED of DNR-600

HRTEM 上能够观察到两相的混晶结构,HRTEM 图为 DNR-600 的单根纳米带的两张图片,这是由于拍摄过程中样品在高能电子轰击下的移动所造成的。DNR-600 上每种结构的宽度为 5~10 nm,这小于 DNR-600 的单根纳米带宽度(20~50 nm)。清晰的边缘和晶型宽度的尺寸说明间隔结构是发生在单根 DNR-600 纳米带上。我们推测由于这种特殊的结构,可进一步提高了 DNR-600 的电荷-空穴的分离效率,从而使 DNR-600 获得了较高的光催化活性。本文还观察 DNR-600 的双晶相结构,层间距约 0.31 nm,与 TiO₂(B)的 XRD 所测层间距一致;而约 0.20 nm 与锐钛矿的层间距一致。HRTEM 给出了在 DNR-600 上直接的两相交错的证据,这与 XRD 的结果是

一致的。单根 DNR-600 的选区电子衍射谱适于图 6 (f)。它给出了混晶结构的电子衍射图。晶格常数, d ,通过选区电子衍射花样用 $d=(\lambda \times L)/R$ 公式进行计算,其中, λ 是电子波长 (0.0025 nm), L 是相机长度(20 cm), R 是衍射花样的半径。此照片是通过 CCD 相机拍摄, R 值是通过标尺的倒数计算得到(单位:1 nm)。其中,所观察到的最强的衍射环是由于锐钛矿(101)晶面和 TiO₂(B)(110)晶面的衍射环叠加所致。

本文还通过紫外漫反射谱考察了 DNR 样品的光学性质。所有谱图均在短波长区(紫外区, $h\nu > 3.2$ eV)有明显的吸收。假设这些材料的吸收主要是非直接跃迁时,它们的禁带宽度(E_g)能按照文献^[23]来估测。不同温度处理的样品的禁带宽度示于图 7。如

XRD 所示,不同温度焙烧导致晶型的改变,图 8 为随着晶型改变禁带宽度的变化趋势。从图可以看出 DNR 的禁带宽度随着焙烧温度从 500 °C 增加至 800 °C,其值从 2.99 eV 逐渐增加至 3.16 eV,说明样品的结构改变对能带位置有着重要影响。在 500 °C 的热处理生成 $\text{TiO}_2(\text{B})$,其对应的 E_g 值最小。当在 600 °C 形成锐钛矿时, E_g 又增加至 3.00 eV。当焙烧温度为 800 °C 时,完全形成了锐钛矿 TiO_2 ,此时 E_g 为 3.16 eV 接近锐钛矿粉末状 TiO_2 的 3.2 eV。

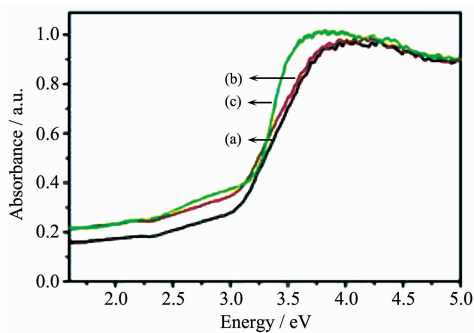


图 7 DNR-500 (a), DNR-600 (b), DNR-800 (c) 的 DRS
Fig.7 Diffuse-reflectance UV-Vis spectra of different samples, DNR-500 (a), DNR-600 (b), DNR-800 (c)

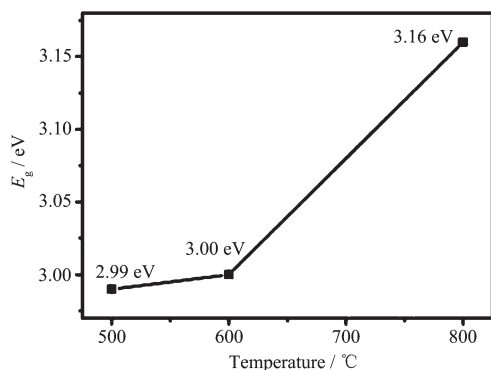


图 8 DNR-500 (a), DNR-600 (b), DNR-800 (c) 的 E_g 与焙烧温度关系图

Fig.8 E_g of DNR-500 (a), DNR-600 (b), DNR-800 (c) pretreated at different annealing temperatures

就光学性质而言,DNR-600 具有最高光活性的原因可解释如下:生成的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ /锐钛矿双晶结构提高了电荷分离效率,从而导致光催化活性提高。与 DNR-500 和 DNR-800 相比,DNR-600 由于 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 和锐钛矿之间比例显著的改变,从根本上提高了界面光致电荷传递效率而仅得到较高的光催化活性,更有利于光催化反应。

为了进一步证实以上光致电荷传递过程,我们研究了 Pt/DNR-600 的表面 TEM 图(图 9)。从图可以看出,Pt 颗粒主要沉积在锐钛矿表面,而在 $\text{TiO}_2(\text{B})$

表面上分布较少。这一结果显示激发态电子从 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 的 CB 迁移至锐钛矿表面的捕获位。这种能带结构的能够解释 DNR-600 的优异的光致电荷分离效果,对于本实验而言,就是 DNR-600 催化下,甲烷产生速率更高。

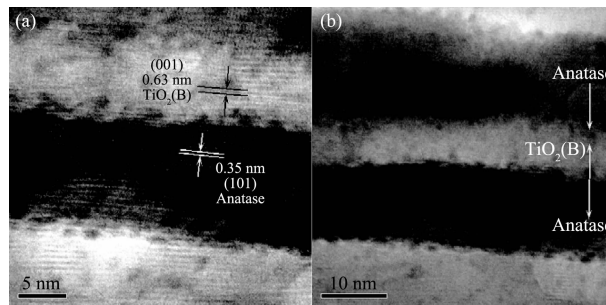


图 9 Pt 担载在 DNR-600 的 TEM 图

Fig.9 TEM image of DNR-600 after Pt photodeposition

一般来讲,比表面积是半导体光催化活性的一个重要因素^[24]。但是,DNR 样品比表面积差异(见表 1)对光活性差异的影响并不是太大。如果只考虑表面积影响,DNR-500 ($44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的催化性能比 DNR-600 ($35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 具有优势。然而,事实并非如此。因为除了表面积影响之外,电子传递是决定光催化活性的又一重要因素。与 DNR-600 ($28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 相比,DNR-500 有较高的比表面积,但是它的单晶结构限制了有效的电荷传递。因此,DNR-500 与 DNR-600 相比,具有较低的光催化活性。这些结果说明 DNR-600 优异的光催化活性能主要归因于由间隔结构所致的较高电荷传递效率。

表 1 不同样品的性质比较

Table 1 Comparison of characteristics of different samples

Sample	XRD	BET / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
DNR-500	B	44
DNR-600	B-A	35
DNR-800	A	14

B: $\text{TiO}_2(\text{B})$; A: Anatase.

3 结 论

通过选用比较 3 种不同催化剂催化 CO_2 加氢反应,研究了它们对甲烷产率的光催化活性行为。通过 XRD 和 TEM 考察了 DNR 的形貌和结构,通过 TG/DTG/DTA 分析了 DNR 的形成过程,并 DRS 得到了不同温度焙烧的 DNR 的光学特征。结果显示 DNR-600 具有较好的光催化活性,这可以通过两点原因来解释。一方面,DNR 上面形成的纳米孔穴

能够提高溶液中紫外区的光吸收能力。另一方面, TiO₂(B)和锐钛矿独特的双晶间隔结构提高了界面电荷分离的效率。BET 分析显示, 催化剂的表面积并非不同的 DNR 的光催化活性差异的主要因素。另外, DNR-600 的稳定性仍需进一步改进。

参考文献:

- [1] Tadkiri F, Massahiro S. *Chem. Lett.*, **1994**(10):1877-1880
- [2] Kaspar J, Graziani M, Rahman A M. *Appl. Catal. A*, **1994**, **117**(2):125-13
- [3] CHEN Rong-Ti(陈荣悌), DENG Guo-Cai(邓国才), JIANG Qi(江 奇). *Chem. Res. Appl.(Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **1995**, **7**(1):1-7
- [4] Tomsettad A D, Hagiwara T, Miyamoto A, et al. *Appl. Catal.*, **1986**, **26**(1/2):391-394
- [5] Thampi K R, Kiwi J, Gratzel M. *Nature*, **1987**, **327**(6122):506-508
- [6] Vargese O K, Paulose M, LaTempa T J, et al. *Nano Lett.*, **2009**, **9**(2):731-737
- [7] Melsheimer J, Guo W, Ziegler D, et al. *Catal. Lett.*, **1991**, **11**(2):157-168
- [8] Roy S C, Varghese C K, Paulose M, et al. *ACS Nano*, **2010**, **4**(3):1259-1278
- [9] Armstrong A R, Armstrong G, Canales J, et al. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**(7): 862-865
- [10] Armstrong A R, Armstrong G, Canales J, Bruce P G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**(17):2286-2288
- [11] Zhu H Y, Zheng Z F, Gao X P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(7):2373-2384
- [12] Pavasupree S, Suzuki Y, Yoshikawa S, Kawahata R. *J. Solid State Chem.*, **2005**, **178**(10):3110-3116
- [13] Zhu J F, Zhang J L, Chen F, et al. *Mater. Lett.*, **2005**, **59**(27):3378-3381
- [14] Kuo H L, Kuo C Y, Liu C H, et al. *Catal. Lett.*, **2007**, **113**(1/2):7-12
- [15] Inoue T, Fujishima A, Konishi S, et al. *Nature*, **1979**, **277**(5698):637-638
- [16] Adachi K, Ohta K, Mizuna T. *Sol. Energy*, **1994**, **53**(2):187-190
- [17] Sasirekha N, Basha S J S, Shanthi K. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, **62**(1/2):169-180
- [18] Koř K, Matěj K, Obalová L, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, **96**(3/4):239-244
- [19] Li Q, Lu G. *J. Power Sources*, **2008**, **185**(1):577-583
- [20] Yang H G, Zeng H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(1):270-278
- [21] Lin C H, Chao J H, Liu C H, et al. *Langmuir*, **2008**, **24**(17): 9907-9915
- [22] Han W Q, Wu L, Klie R F, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**: 2525-2529
- [23] Debeila M A, Raphulu M C, Mokoena E, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, **2005**, **396**(1/2):70-76
- [24] Li Q, Lu G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, **266**(1/2):75-79