

Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ 复合纤维: 原位水热合成及光催化性能

李跃军^{1,2} 曹铁平^{1,2} 王长华¹ 邵长路^{*1}

(¹东北师范大学先进光电子功能材料研究中心,长春 130024)

(²白城师范学院化学系,白城 137000)

摘要:采用静电纺丝技术制备的 TiO₂ 纤维作为模板和反应物,通过原位水热合成了具有异质结构的 Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ 复合纤维。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、能量散射光谱(EDS)、高分辨透射电镜(HRTEM)和紫外可见吸收光谱(UV-Vis)等分析测试手段对样品的结构和形貌进行表征。以罗丹明 B 为模拟有机污染物进行光催化降解实验。结果表明:花状 Bi₂Ti₂O₇ 纳米结构均匀地生长在 TiO₂ 纤维上,制备了 Bi₂Ti₂O₇ 与 TiO₂ 相复合的光催化材料,其光谱响应范围拓宽至可见光区,与纯 TiO₂ 纤维相比可见光催化活性显著提高,且易于分离、回收和循环使用。初步探讨了 Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ 异质结的生长机制和光催化活性提高机理。

关键词:静电纺丝;水热合成;Bi₂Ti₂O₇/TiO₂复合纤维;光催化

中图分类号:0643 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2011)10-1975-06

Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ Composite Fibers: *In-situ* Hydrothermal Synthesis and Enhanced Photocatalytic Properties

LI Yue-Jun^{1,2} CAO Tie-Ping^{1,2} WANG Chang-Hua¹ SHAO Chang-Lu^{*1}

(¹Centre for Advanced Optoelectronic Functional Material Research, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

(²Department of Chemistry, Baicheng Normal College, Baicheng, Jilin 137000, China)

Abstract: Heterostructured Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ composite fibers were fabricated by *in situ* hydrothermal technique employing TiO₂ fibers as both template and reactant. The morphology and structure of Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ composite fibers were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), energy-dispersive spectrometry (EDS), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and UV-Vis spectroscopy. The as-fabricated heterostructure composites are composed of flower-like Bi₂Ti₂O₇ assembled uniformly on the surface of TiO₂ fibers. The UV-Vis analysis indicates that the absorption spectrum of the sample is extended to the visible light region. Compared with the pure TiO₂ fibers, Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ composite fibers exhibit enhanced photocatalytic activity in the decomposition of Rhodamine B (RB) under visible light. This material also shows good catalytic stability and is easy to be separated, removed from the system after reaction and cycles. Finally, the growth mechanism of Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ heterojunction and the mechanism for the enhancement of photocatalytic activity of heterostructured composite fibers are discussed.

Key words: electrospinning; hydrothermal synthesis; Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ composite fibers; photocatalytic degradation

半导体光催化技术在环境治理以及光照分解水制氢等方面的应用引起人们广泛的关注。在众多半导体光催化材料中,由于 TiO₂ 具有高稳定性、无毒

性、降解完全、无二次污染和低成本等优点,被认为是最有发展前景的半导体光催化剂^[1-3]。然而,在实际应用中 TiO₂ 还存在两个固有缺陷,一是带隙较宽(锐

收稿日期:2011-05-09。收修改稿日期:2011-07-15。

教育部新世纪优秀人才支持计划(No.NCET-05-0322),国家自然科学基金(No.50972027)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:clshao@nenu.edu.cn

钛矿 $E_g=3.2$ eV), 只能被波长小于 386.5 nm 的紫外光激发, 而紫外光在太阳光谱中仅占 5%, 太阳光利用率极低; 二是受光激发产生的光生电子与空穴非常容易复合, 导致其光量子效率极低, 阻碍了其工业化应用进程^[4-6]。目前, 对 TiO₂ 进行修饰改性, 拓宽其光谱响应范围, 提高太阳光的利用率, 有效抑制光生电子-空穴对的简单快速复合, 改善其光催化活性成为光催化研究领域的热点和关键技术^[7-8]。

焦绿石结构的 Bi₂Ti₂O₇ 是由 Ti-O 和 Bi-O 复合而成的复合氧化物, 在其结构中存在的八面体 TiO₆ 与多面体 BiO_n 相连接, 形成特殊的晶体结构和电子结构, 而 Bi³⁺ 离子中 6s² 孤对电子使得 BiO_n 具有立体活性^[9-12], 它同时具有介电性、铁电性、压电性和光电转换特性^[13-14], 是一种应用广泛的功能材料。Bi₂Ti₂O₇ 具有非化学计量比组成 Bi_{1.74}Ti₂O_{6.62}, 存在 Bi 空位, V_{Bi} 在禁带中形成较浅的受主能级, 可见光的照射可将其束缚的空穴激发至价带, Bi₂Ti₂O₇ 的 UV-Vis 反射谱在可见光区具有显著的吸收。因此, 它具备光催化剂所要求的基本特性^[15-16]。Henderson 等^[17] 曾报导了 Bi₂Ti₂O₇ 带隙较窄, 在可见光有吸收, 具有可见光催化活性; Bian 等^[18] 采用气溶胶法制备了 Bi₂Ti₂O₇ 并进行了光催化性能研究; 林涛等^[19] 采用浸渍法将 TiO₂ 溶胶负载于 Bi₂Ti₂O₇ 上制得了复合催化剂, 其光催化活性明显提高。本工作以静电纺丝技术制备的 TiO₂ 纤维为模板和反应物, 在 Bi(Ac)₃ 碱性水溶液中, 通过原位水热合成具有异质结构的 Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ 复合纤维。通过水溶液悬浮体系中罗丹明 B 的降解脱色研究其光催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_n=1\,300\,000$, 化学纯, 北京益利精细化学品有限公司); 钛酸正丁酯 [(Ti(OiPr)₄), 分析纯, 上海昆行化工科技有限公司]; 醋酸铋[Bi(Ac)₃, 分析纯, 北京化工厂], 无水乙醇、氢氧化钾、冰醋酸(分析纯, 北京化工厂), 去离子水。

样品的物相表征采用 Rigaku D/max 2500V PC X 射线衍射(XRD 日本理光), X 射线源为 Cu K α 线(经 K α_2 剥离处理), 扫描速度为 2°(2θ)·min⁻¹, 波长 $\lambda=0.154\,06$ nm, 加速电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 采用阵列探测器, 扫描范围 10°~80°, 步宽为 0.02°。样品的形貌在 Hitachi S-570(15 kV) 场发射扫描电子显微镜(FESEM, 日本日立公司)上进行表征, 并配

接有 X 射线能量色散谱仪(EDS), 加速电压为 15 kV。样品的结构和形貌通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEOL JEM-2010, 加速电压 100 kV)。紫外-可见分光光度计, 采用美国 Varian 公司的 Cary 500 紫外-可见-近红外光谱仪(UV-VIS-NIR)测定罗丹明 B 溶液的吸光度。静电纺丝在自行组装的静电纺丝装置上进行。

1.2 实验过程

1.2.1 TiO₂ 纤维的制备

取 1.0 g PVP 溶解在 10 mL 无水乙醇中, 磁力搅拌 2 h, 制得溶液 A。将 1.5 mL 钛酸正丁酯 [Ti(OiPr)₄] 在搅拌下缓慢滴加到 3 mL 无水乙醇和 3 mL 冰醋酸的混合溶液中, 继续搅拌 30 min, 制得溶液 B。室温下将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中, 强力搅拌 2 h, 制得 PVP/Ti(OiPr)₄ 前驱体溶液。

利用自制的静电纺丝装置, 将适量的 PVP/Ti(OiPr)₄ 前驱体溶液倒入注射器中, 金属电极探入前端毛细管内。调节注射器倾斜角度大约与水平面成 45°。毛细管尖端与接收板的距离为 15 cm, 施加 12 kV 的电压。接收时间为 5 h, 得到一层纤维毡。真空干燥 24 h 后取出平铺在方舟内, 置于马弗炉中加热。升温速度为 4 °C·min⁻¹, 当温度上升至 500 °C 保持 10 h, 制得 TiO₂ 纤维。

1.2.2 复合纤维样品的制备

分别取 1.39 和 2.09 mmol·L⁻¹ Bi(Ac)₃ 溶液 20 mL, 用 1.0 mol·L⁻¹ KOH 调 pH=12, 然后加入 10 mg TiO₂ 纤维, 移入 30 mL 高压反应釜中密封, 置于烘箱中, 180 °C 热处理 24 h, 自然冷却至室温。所得样品用去离子水清洗若干次, 置于 60 °C 烘箱中干燥 8 h, 分别标记为 BT1 和 BT2。

1.2.3 光催化实验

光催化反应装置为自制, 该反应装置的最外管是普通玻璃材料, 用于盛放反应液, 中管和内管是石英玻璃材料, 中管外接冷却水以冷却光源发出的热量, 光源置于内管中。所用光源为 150 W 氙灯(配备波长大于 420 nm 滤光片)。将 0.02 g 样品催化剂加入新配制的罗丹明 B(RB)($C_0=1.0\times 10^{-5}$ mol·L⁻¹) 水溶液中(反应液体积为 100 mL), 室温下搅拌 30 min, 使催化剂在反应液中分散均匀。然后, 将开启后光强度稳定的光源插入以上反应体系中, 反应过程中剧烈搅拌, 温度保持在(20±2) °C, 反应装置的外管与空气相通。反应中每间隔 1 h 取样, 采用 Cary500 紫外-可见-近红外光谱仪检测溶液中 RB

浓度变化,其最大吸收波长为 553 nm。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 1 为 TiO₂ 纤维、样品 BT1 和 BT2 复合纤维的 XRD 图。由曲线 a 可见,TiO₂ 纤维在 $2\theta=25.1^\circ$ 、 37.4° 、 48.2° 、 54.1° 和 55.0° 处有 5 个明显的衍射峰, 分别对应于锐钛矿相 TiO₂ 的(101)、(004)、(200)、(105) 及(211)衍射面, 与标准卡片(PDF No.21-1272)比对属于锐钛矿 TiO₂ 的特征衍射峰, 没有其它杂峰出现, 表明制备的是纯锐钛矿相 TiO₂ 纤维。该纤维经 180 °C、24 h 水热处理后, 由曲线 b,c 可见, 除了原锐钛矿 TiO₂ 的 5 个衍射峰外, 又在 $2\theta=14.97^\circ$ 、 28.8° 、 30.2° 、 32.17° 、 34.63° 、 37.8° 、 49.66° 和 52.36° 处出现了 8 个新衍射峰, 经与标准卡片(PDF No.32-118)比对这些衍射峰属于立方晶系 Bi₂Ti₂O₇ 的特征衍射峰, 归属于 Bi₂Ti₂O₇ 的(222)、(622)、(444)、(642)、

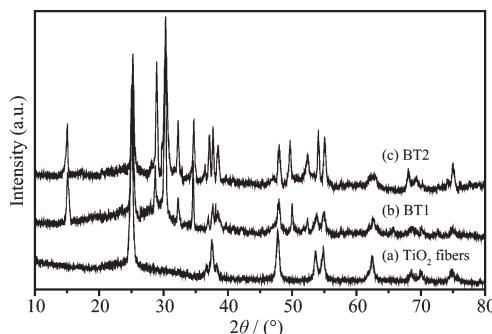


图 1 不同样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for different samples

(800)、(662)、(880)和(1062)衍射面。由此推断, 样品 BT1 和 BT2 中的 Bi 并没有取代 Ti 进入 TiO₂ 的晶格中, 而是与部分 TiO₂ 发生反应生成 Bi₂Ti₂O₇, 表明所得样品是由 Bi₂Ti₂O₇ 与 TiO₂ 复合而成。

2.2 扫描电镜(SEM)分析

图 2 为 TiO₂ 纤维、样品 BT1 和 BT2 复合纤维的 SEM 和 EDS 图。由图 2a 可见, TiO₂ 纤维粗细分布较均匀, 直径在 200~300 nm 之间, 表面光滑, 没有其它物种附着。经水热处理后的样品仍能保持纤维的形貌, 但表面不再光滑, 由纳米片构成的花状 Bi₂Ti₂O₇ 均匀分布在 TiO₂ 纤维上。当 Bi(Ac)₃ 溶液的浓度较小时, 纳米片厚度约为 20 nm, 平均直径为 300~400 nm, 见图 2b(BT1)。当 Bi(Ac)₃ 溶液的浓度增大时, Bi₂Ti₂O₇ 纳米片的数量增多, 直径增大, 约在 600~800 nm 之间, 但厚度变化不明显, 花状物明显增大, 见图 2c(BT2)。值得注意的是, 虽然反应物浓度增加了, 构成花状物的纳米片大小和数量有所增加, 但仍然均匀分布在 TiO₂ 纤维上, 没有团聚现象发生。X 射线能量色散谱(EDS)分析结果, 如图 2d 所示, 原纤维中只有 Ti 和 O 2 种元素(C 和 Cu 来自于仪器的油污和铜网), 没有其它杂质存在, 且 Ti 和 O 元素的物质的量的比约为 1:2, 表明原纤维是由纯 TiO₂ 构成。由图 2e,f 可见, 样品 BT1 和 BT2 由 Bi、Ti 和 O 3 种元素构成, 其中 Bi 与 Ti 的物质的量的比分别是 2:9 和 2:6。依据样品的分子组成(Bi₂Ti₂O₇ 和 TiO₂), 经换算 $n_{\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7} : n_{\text{TiO}_2}$ 应为 1:7 和 1:4。

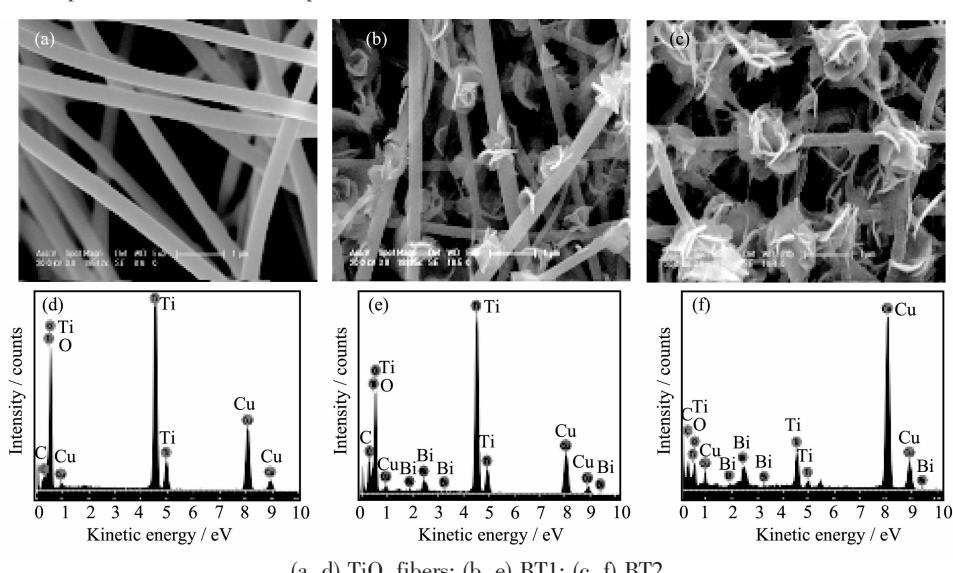


图 2 不同样品的扫描电镜图和 X 射线能量色散谱

Fig.2 SEM images and EDS spectra for different samples

2.3 透射电镜(TEM)分析

图 3 为样品 BT2 的透射电镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)图。图 3b 显示出由纳米片构成的花状 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 均匀地生长在 TiO_2 纤维上, 纳米片的直径约为 700 nm, 与上述 SEM 分析结果相对应。HRTEM 清晰地显示出 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ 异质结的晶体点阵结构。对应的晶格间距已经在图 3a,c 中标出,

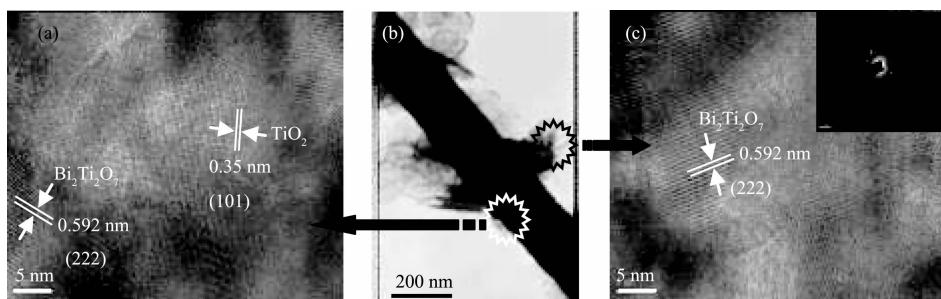


图 3 样品 BT2 的 TEM、HRTEM 和 SAED 图

Fig.3 TEM, HRTEM and SAED images for sample BT2

2.4 紫外可见吸收光谱分析

图 4 为 TiO_2 纤维和样品 BT1、BT2 的紫外可见吸收光谱。 TiO_2 纤维只显示出在紫外光区的基本吸收。而样品 BT1 和 BT2 的吸收边向可见光方向发生红移, 在 400~600 nm 的可见光区域产生了新的吸收带。说明 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 纳米片的存在使样品 BT1、BT2 均具备可见光响应能力。 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 纳米片数量增多, 样品在此区域的吸收强度增大, 这是因为样品中可见光吸收强度与样品中含有的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 纳米片数量成正比, 因此, 样品 BT2 的吸收强度高于样品 BT1。

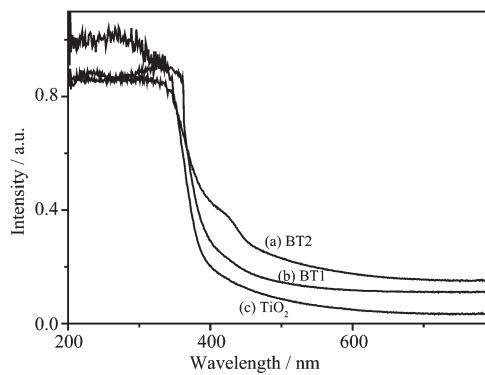


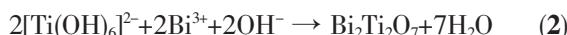
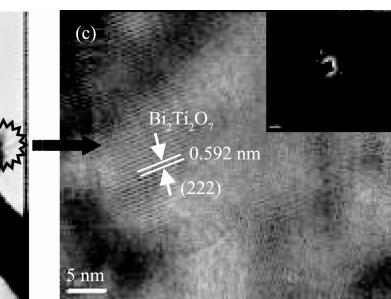
图 4 不同样品的紫外可见吸收光谱

Fig.4 UV-Vis spectra for different samples

2.5 异质结的形成机理探讨

$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体的生长过程可分为成核和晶体生长两个阶段^[20]。在水热条件下, TiO_2 纤维在碱性介质中部分溶解, 生成 $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 离子, $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 离子不稳定与溶液中的 Bi^{3+} 离子反应生成 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, 反应式如下:

其中条纹间距为 0.35 nm 的晶面可以指标为锐钛矿 TiO_2 的(101)面; 条纹间距为 0.592 nm 的晶面可以指标为立方晶系点阵间距 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的(222)面。进一步对样品做了选区电子衍射, 从图 3c 插图的选区电子衍射图中可以看到, 衍射斑点呈规则分布, 表明所获得的纳米 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 为单晶颗粒。



在水热反应初始阶段, TiO_2 纤维上的部分 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 键断裂, 在纤维表面形成 $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ 结构单元, 它与溶液中高浓度的 Bi^{3+} 发生中和反应生成的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 会在 TiO_2 纤维上优先成核, 这些晶核由于具有极高的表面能, 处于热力学的不稳定状态, 为在纤维上 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的原位生长提供了可能。如图 5 所示, 一方面, 随着反应的进行, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 结构单元聚集在纤维上的晶核上, 晶核不断长大^[21-22]。当小的晶核经过生长超过一定的临界尺寸时, 他们就处于相对稳定状态。按照奥斯瓦尔德熟化机制^[23], 小晶粒越聚越大, 最终长成骨苞。另一方面, 我们分析认为反应体系中醋酸根离子(CH_3COO^-)的存在, 由于其空间位阻较大, 因此阻碍了 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体在某一个轴方向上生长, 使其主要沿其它 2 个轴生长, 导致 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 纳米片形成。随后这些纳米片经历了一个连接过程, 每个纳米片有两个面暴露在外, 表面能很高, 为了减少暴露面, 相邻两个纳米片倾向于通

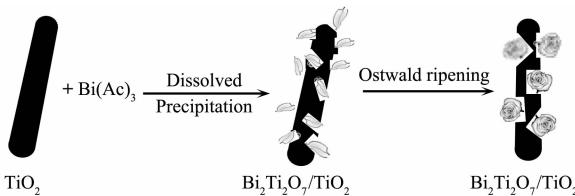


图 5 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ 异质结生长机理示意图

Fig.5 Scheme for the growth mechanism of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ heterojunction

过共用一个角来降低其表面能。同时,受表面自由能和晶格自由能驱使,相邻平面之间也趋向于相互融合,醋酸根离子在 Bi₂Ti₂O₇ 纳米片表面的附着对其彼此之间的聚合可能起到空间位阻效应,使其在骨苞上聚合得到了结构松散的花状 Bi₂Ti₂O₇ 生长在 TiO₂ 纤维上。

2.6 光催化活性及反应机理

图 6 为 TiO₂ 纤维、Bi₂Ti₂O₇ 和样品 BT1、BT2 的光催化降解 RB 的曲线图。选用 RB 作为脱色降解模式污染物,通过吸收峰的变化,表征样品的光催化性能。图 6 中插图表示样品 BT2 降解 RB 不同光照时间的紫外-可见吸收光谱,其最大吸收峰的波长基本相同,没有发生蓝移。可见光催化活性依次是:TiO₂<Bi₂Ti₂O₇<BT1<BT2(见图 6)。在可见光条件下,TiO₂ 光催化活性很低;纯 Bi₂Ti₂O₇ 具有较好的可见光催化活性;而具有异质结构的 Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ 复合纤维材料,其可见光催化活性明显提高。分析认为,Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ 异质结可见光催化活性提高主要由以下两个方面决定。一方面,Bi₂Ti₂O₇ 的带隙为 2.95 eV^[24],当用可见光激发 Bi₂Ti₂O₇ 时,其价带电子受光激发形成光生电子跃迁到导带上,在价带上形成光生空穴。由于 TiO₂ 导带能级低于 Bi₂Ti₂O₇ 导带能级,因此 Bi₂Ti₂O₇ 导带上的光生电子进一步转移到 TiO₂ 的导带上,光生电子在不同能级半导体之间输送和分离,减少了电子和空穴的复合几率,从而提高了异质结 Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ 复合纤维材料的可见光催化活性,如图 7 所示。另一方面,通过对样品的紫外可见吸收光谱分析,相对于纯 TiO₂ 纤维,Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ 异质结的吸收边发生了明显的红移,在 400~600 nm

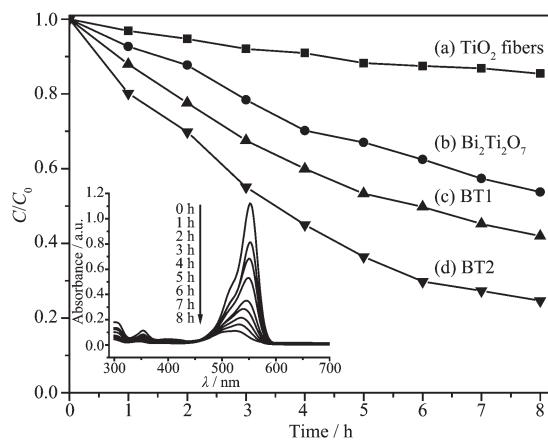


图 6 不同样品的光催化降解 RB 曲线

Fig.6 Curves of photocatalytic degradation of RB over different catalysts

的可见光区域产生了新的吸收带,表明 Bi₂Ti₂O₇ 是提高异质结可见光催化活性的主要因素。样品 BT2 中 TiO₂ 纤维上 Bi₂Ti₂O₇ 的覆盖度明显高于样品 BT1,因此 BT2 的可见光催化活性优于 BT1。

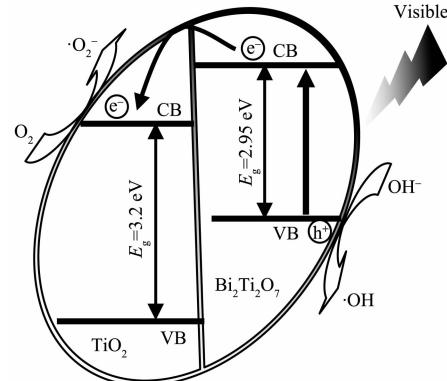


图 7 Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ 异质结的能带结构及电子-空穴对的迁移

Fig.7 Schematic diagram showing the energy band structure and electron-hole pair separation in the Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ heterostructure

2.7 样品的循环利用

可见光条件下光催化降解 RB,对样品 BT2 复合纤维重复使用性能进行评价。如图 8 所示,将样品 BT2 复合纤维重复使用 3 次,对 RB 的降解效果差别不大。其中第 1 次的效果最好,第 2、3 的光催化活性只是略有降低。表明所制备的 Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ 复合纤维具有较高的可见光催化活性和良好的稳定性,且易分离、回收和再利用,因而对于利用太阳光能降解废水和空气中的有机污染物具有潜在的应用价值。

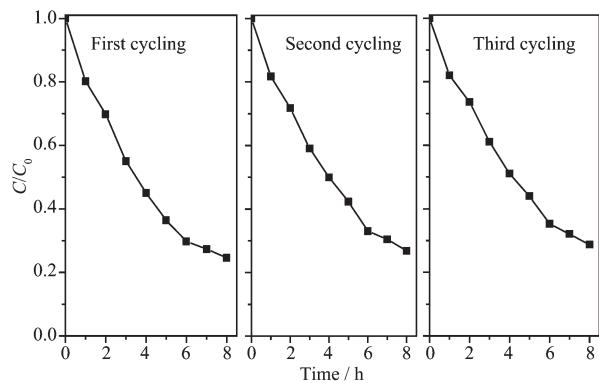


图 8 样品 BT2 循环三次降解 RB 曲线图

Fig.8 Degradation curves of RB over sample BT2 for different cycles

3 结 论

静电纺丝技术与水热法相结合制备一种新型

的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ 复合纤维光催化剂。 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 与 TiO_2 的复合有效地增加了体系对电荷的分离效率, 扩展了其光谱响应范围, 提高了可见光催化活性。所制备的复合材料在光催化反应中表现出易分离和回收, 重复利用率高。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**(5358):37-39
- [2] LI Cong-Ju(李从举), ZHAI Guo-Ju(翟国钧), FU Zhong-Yu (付中玉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(11):2061-2064
- [3] Chen X B, Shen S H, Guo L J, et al. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**(11):6503- 6570
- [4] Chen X, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**(7):2891-2959
- [5] TANG Yu-Chao (唐玉朝), HUANG Xian-Huai(黄显怀), YU Han-Qing(俞汉青), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(11):1747-1751
- [6] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. *Nature*, **2008**,**453**(7195): 638-642
- [7] Yang D J, Liu H W, Zheng Z F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(49):17885-17893
- [8] Wu N Q, Wang J, Tafen D N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(19):6679-6685
- [9] Scott J F, Paz de Araujo C A. *Science*, **1989**,**246**(4936):1400 -1405
- [10]Joshi P C, Desu S B. *J. Appl. Phys.*, **1996**,**80**(4):2349-2357
- [11]Zhou T, Hu J. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**,**44**(22):8698-8703
- [12]Wei W, Dai Y, Huang B B. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(14):5658-5663
- [13]Zhou J K, Zou Z G, Ray A K, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**,**46**(3):745-749
- [14]Kong L D, Chen H H, Hua W M, et al. *Chem. Commun.*, **2008**,**40**:4977-4979
- [15]Hou J G, Qu Y F, Krsmanovic D, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**(12):2418-2423
- [16]Radosavljevic I, Evans J S O, Sleight A W. *J. Solid State Chem.*, **1998**,**136**(1):63-66
- [17]Henderso S J, Shebanova O, Hector A L, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**(7):1712-1722
- [18]Bian Z F, Huo Y N, Zhang Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**,**91**(1/2):247-253
- [19]LIN Tao(林涛), CHEN Yao-Qiang(陈耀强), WANG He-Yi (王和义), et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2009**,**30**(9):873-878
- [20]Li Y, Gao X P, Li G R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(11):4386-4394
- [21]Yu H G, Lee S C, Yu J G, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**246**(1/2):206-211
- [22]Masuda Y, Ieda S, Koumoto K. *Langmuir*, **2003**,**19**(10): 4415-4419
- [23]Kabalnov A. *J. Dispersion Sci. Technol.*, **2001**,**22**(1):1-12
- [24]Yao W F, Wang H, Xu X H, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2004**,**259**(1):29-33