

TiO₂/BiNbO₄ 复合光催化剂的制备及降解气相苯性能

吴大旺^{1,2} 李 硕^{*2,3} 张秋林² 陈耀强^{*2} 龚茂初²

(¹ 黔南民族师范学院化学与化工系, 都匀 558000)

(² 四川大学化学学院, 成都 610064)

(³ 烟台大学化学生物理工学院, 烟台 264001)

摘要: 采用固相反应法制备出 BiNbO₄, 将其与 TiO₂ 耦合, 得到 TiO₂/BiNbO₄ 复合光催化剂。考察了催化剂在紫外光照射下催化降解气相苯的活性。结果表明, TiO₂ 与 BiNbO₄ 耦合后催化活性明显提高, 其中 36% TiO₂/BiNbO₄ 紫外光照 5 h 对苯的降解率是 P-25 的 3.7 倍。紫外-可见漫反射谱(UV-Vis DRS)、XRD、XPS 和低温氮吸附-脱附等表征结果表明 TiO₂ 与 BiNbO₄ 的能级匹配, 二者之间存在能带协同效应。耦合后的 TiO₂/BiNbO₄ 的光生电子和空穴能有效分离, 从而提高了催化剂催化活性。

关键词: TiO₂/BiNbO₄; 光催化; 降解; 气相苯

中图分类号: O643.36; O614.41+1; O614.53+2; O614.51+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)07-1383-06

Composite Photocatalyst TiO₂/BiNbO₄: Preparation and Degradation Performance for Gas Phase Benzene

WU Da-Wang^{1,2} LI Shuo^{*2,3} ZHANG Qiu-Lin² CHEN Yao-Qiang^{*2} GONG Mao-Chu²

(¹ Chemistry and Chemical Engineering Department, Qiannan Normal University, Duyun, Guizhou 558000, China)

(² College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(³ Chemical and Biological Institute of Technology, Yantai University, Yantai, Shandong 264001, China)

Abstract: BiNbO₄ was prepared by solid phase reaction method. TiO₂/BiNbO₄ composite photocatalysts were obtained by coupling TiO₂ and BiNbO₄. The photocatalytic degradation for gas benzene was performed under UV irradiation. The results show that the catalytic activity is significantly enhanced by the coupling of TiO₂ and BiNbO₄. The catalytic activity of 36% TiO₂/BiNbO₄ is 3.7 times that of P-25. The characterization results of UV-Vis Diffused Reflectance Spectroscopy(UV-Vis DRS), XRD, XPS and low temperature adsorption-desorption reveal that the energy level of TiO₂ matches with BiNbO₄, and there is synergistic effect for the coupled catalysts of TiO₂/BiNbO₄. After coupling of TiO₂ and BiNbO₄, the photogenerated electrons and holes are effectively separated, thus the photocatalytic activity is enhanced.

Key words: TiO₂/BiNbO₄; photocatalytic; degradation; gases benzene

利用 TiO₂ 半导体光催化降解有机污染物已成为环境催化领域的研究热点^[1-8], 然而该项技术走向实际应用还受到 TiO₂ 光生电子和空穴的复合率较高、量子效率低等因素的限制^[1]。目前已有离子掺杂、贵金属沉积、半导体复合和表面敏化等多种改性

方法^[9-12]。其中, 半导体复合受到光催化工作者的重视。1993 年 Mario Schia veuo^[13] 首先用 WO₃ 与 TiO₂ 复合制备出 WO₃/TiO₂; 其后, Hou 等^[14] 又合成了 SnO₂/TiO₂; 1999 年, Kang 等^[15] 则制备出 CdS/TiO₂; Bessekhoud 等^[16] 也用 CdS、Bi₂S₃ 分别与 TiO₂ 复合,

收稿日期: 2011-11-20。收修改稿日期: 2012-03-02。

贵州省教育厅自然科学基金(No.2005221)、国家自然科学基金(No.20773090)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tianshan0991@yeah.net; nic7501@scu.edu.cn.Tel/Fax: 028-85418451; 会员登记号: S06N4556M1006。

制备出了 CdS/TiO₂ 和 Bi₂S₃/TiO₂; 后来又有 Bi₂O₃/TiO₂^[11]; Cu₂O/TiO₂ 和 ZnMn₂O₄/TiO₂^[17]等多种复合光催化剂的报道。

复合后的半导体光催化剂其催化性能得到了较大改善。如 Song 等^[18]催化降解 2-丙醇的实验结果表明, WO₃/TiO₂ 复合光催化剂的活性是纯 TiO₂ 的近 3 倍。尽管如此, 复合光催化剂的数量和种类仍然较少, 其原因是制备复合型 TiO₂ 半导体光催化剂, 另一半导体必须与 TiO₂ 产生能带协同效应, 因此寻找新的半导体材料、开发新的高效复合光催化剂, 仍是当前光催化研究领域的一项重要课题。

2007 年, 邢精成等^[19]采用固相反应法制备出宽带隙半导体 BiNbO₄, 在进行甲基橙的降解实验时发现, BiNbO₄ 具有一定的催化活性。本工作则将 BiNbO₄ 与 TiO₂ 复合, 制备出 TiO₂/BiNbO₄, 并用于气相苯的降解, 结果表明, TiO₂/BiNbO₄ 复合光催化剂的活性远远高于纯 TiO₂ 和 BiNbO₄。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸正丁脂(Ti(OC₄H₉)₄), 无水乙醇(C₂H₅OH), 硝酸(HNO₃), 三氧化二铋(Bi₂O₃), 五氧化二铌(Nb₂O₅), P-25TiO₂(Degussa)。

1.2 催化剂的制备

将 53.38 g Ti(OC₄H₉)₄ 溶于 100 mL 无水乙醇, 加入硝酸溶液 (水和浓硝酸的体积比为 1:1) 8.4 mL, 用 250 mL 容量瓶和无水乙醇定容, 超声波震荡 60 min, 陈化 30 h 得到 TiO₂ 溶胶。将一部分 TiO₂ 溶胶蒸干, 450 °C 煅烧 3 h, 得到锐钛矿 TiO₂ 粉体。称取 64.33 g Bi₂O₃ 和 8.17 g Nb₂O₅, 并与适量无水乙醇混合, 球磨 4 h, 120 °C 干燥 10 h, 900 °C 煅烧 12 h, 冷却至室温后研磨得到 BiNbO₄ 粉体。

根据 TiO₂ 含量算出 TiO₂ 与 BiNbO₄ 的质量比, 将 TiO₂ 溶胶与 BiNbO₄ 粉体混合, 在 65 °C 条件下搅拌、干燥, 450 °C 焙烧 3 h, 冷却至室温后研磨, 制得锐钛矿 TiO₂ 含量分别为 12%、24%、36% 和 48% 的 TiO₂/BiNbO₄ 复合光催化剂, 并分别表示为 12%TiO₂/BiNbO₄、24% TiO₂/BiNbO₄、36% TiO₂/BiNbO₄ 和 48% TiO₂/BiNbO₄。

1.33 催化剂的活性评价

评价光催化剂的活性是以苯为模拟气体污染物, 在自制的静态反应装置中进行的, 反应装置是由一个密闭的不锈钢腔体组成, 总容积 173 L。内部支

架上安装有 3 支 10 W 的紫外灭菌灯(主波长 253.7 nm)和一台小电风扇。实验温度恒定在 40 °C, 通过反应器外放置的几个红外灯来控制。实验时, 先把光催化剂均匀分散在反应器里面积为 100 cm² 的铝箔上, 再将一定量液体苯注入反应器使之挥发, 气态苯的初始浓度保持在 1.0 mg·L⁻¹。吸附达到平衡后, 取样测试初始浓度, 然后打开紫外灯照射光催化剂并每隔一定时间取样分析。光催化反应前后苯蒸气的浓度及其变化用 G2000 II 气相色谱仪 (上海市计算技术研究所) 检测, 苯的降解率用 $(C_0 - C)/C_0$ 计算 (C_0 为气体苯的初始浓度, C 是开灯后 t 时刻苯的浓度)。

1.4 催化剂的表征

采用 TU-1907 荧光光度计(北京普析通用仪器有限公司) 测定催化剂的紫外-可见漫反射谱(UV-Vis DRS), 用 BaSO₄ 作空白, 扫描速率为 300 nm·min⁻¹。用 DX-1000 X 射线衍射(XRD)仪(辽宁丹东方圆仪器厂) 测定催化剂的物相组成及晶体结构, Cu K α 射线($\lambda=0.15418$ nm), 扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim80^\circ$, 激发电压 45 kV, 电流 40 mA。样品的织构性能采用低温 N₂ 吸附法在 QUADRASORB SI 型自动吸附仪(Quantachrome Corporation)上测定, 样品先在 350 °C 抽真空活化预处理 1 h, 以高纯液 N₂ 为吸附质, 在 ~77 K 进行测量。催化剂的 X 射线光电子能谱(XPS)采用 XSAM 800 型电子能谱仪(英国, KROTAS Co.) 分析, 以 Al K α ($h\nu=1486.6$ eV)作为激发源, 工作电压和电流分别为 13 kV 和 20 mA, 电子结合能数值用 C1s(284.8 eV)校准。

2 结果与讨论

2.1 紫外光催化降解苯性能测试结果

图 1 为 TiO₂/BiNbO₄ 系列催化剂、P-25 和无催化剂的情况下在紫外光照射下对苯的降解情况。由图 1 可以看出, 在紫外光照无催化剂条件下, 5 h 时苯的降解率仅为 2.8%, 低于 3%。紫外光照射 5 h, TiO₂、BiNbO₄ 和 P-25 对苯的降解率分别是 13.2%、9.7% 和 13.8%, BiNbO₄ 对苯的降解率明显低于 P-25, TiO₂ 对苯的降解率与 P-25 的相近但仍低于 P-25。而 TiO₂/BiNbO₄ 复合光催化剂对苯的降解活性明显提高, 催化活性随 TiO₂ 含量的增加而呈先升高后降低的趋势变化。TiO₂ 含量为 12%、24%、36% 和 48% 的复合催化剂紫外光照射 5 h 对苯的降解率分别达到 28.8%、41.9%、51.2% 和 15.9%, 其中 36% TiO₂/BiNbO₄ 的苯的降解活性最佳, 其紫外光照射 5

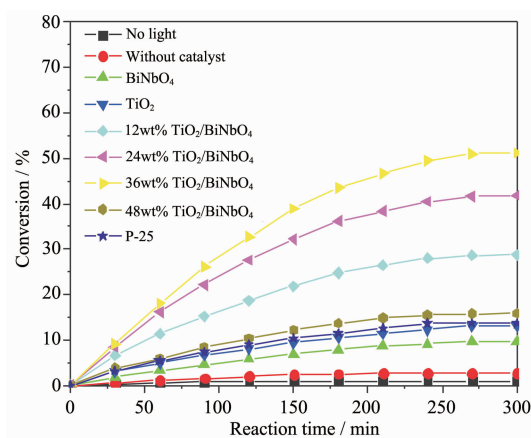


图 1 催化剂紫外光照降解苯情况(相对湿度 40%)

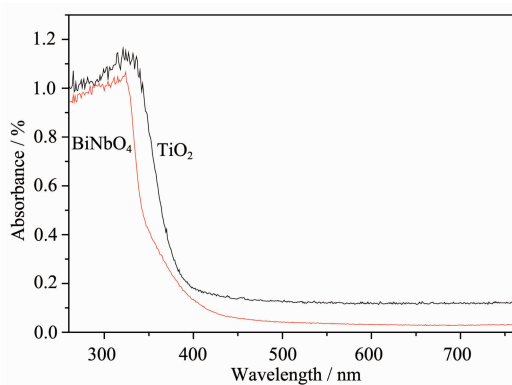
Fig.1 C₆H₆ degradation by different photocatalysts under ultraviolet light (RH=40%)

h 后对苯的降解率是 P-25 的 3.7 倍,是自制锐钛矿 TiO₂ 的 3.9 倍,是 BiNbO₄ 的 5.3 倍。作为对比,36% TiO₂/BiNbO₄ 在无光照条件下对苯的催化降解活性结果也列于图 1,可见无紫外光照下苯的降解率仅为 1.0%,紫外光照是 36%TiO₂/BiNbO₄ 催化剂发挥降解作用的关键因素之一。

2.2 TiO₂与 BiNbO₄的紫外-可见吸收谱及能级位置

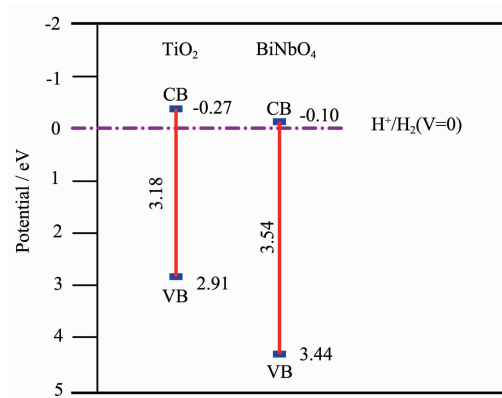
图 2 为 TiO₂、BiNbO₄ 的紫外-可见吸收谱(UV-Vis DRS)。由图 2 并采用 Khan 的方法^[20],得到 TiO₂ 和 BiNbO₄ 的吸收边波长分别为 390 和 350 nm。由公式 $E_g = 1239.8/\lambda_g$ ^[21](E_g 为半导体的禁带宽度, λ_g 为吸收边波长),计算出 TiO₂ 和 BiNbO₄ 的禁带宽度分别为 3.18 和 3.54 eV。

将 TiO₂ 和 BiNbO₄ 的禁带宽度分别代入 Butler 公式 $E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g$ ^[22-23](E_{VB} 为价带顶的能级位置, X 为组成半导体中原子电负性的几何平均值, E^e 为自由电子的能级($E^e \approx 4.5$ eV), E_g 为半导体的禁带宽

图 2 BiNbO₄ 和 TiO₂ 的紫外-可见吸收谱Fig.2 UV-Vis DRS of BiNbO₄ and TiO₂

度。)计算出二者价带顶在以标准氢电极为零点的坐标中的能级位置: $E_{VB}(\text{TiO}_2) = 2.91$ eV; $E_{VB}(\text{BiNbO}_4) = 3.44$ eV。进一步由 $E_{CB} = E_{VB} - E_g$ 公式计算出 TiO₂ 和 BiNbO₄ 导带底的能级位置: $E_{CB}(\text{TiO}_2) = -0.27$ eV; $E_{CB}(\text{BiNbO}_4) = -0.10$ eV,将其示于图 3 中。

由图 3 可以看出,TiO₂ 与 BiNbO₄ 的能级匹配,二者复合后能够产生能带协同效应。

图 3 TiO₂ 和 BiNbO₄ 的能级位置Fig.3 Energy levels of TiO₂ and BiNbO₄

2.3 XRD 结果和 BET 比表面积

图 4 为催化剂的 XRD 图。由图 4 可以看出,BiNbO₄、TiO₂ 的衍射峰分别与 BiNbO₄ 和锐钛矿 TiO₂ 的标准卡片 PDF 82-0348、PDF 21-1272 相一致,表明 BiNbO₄ 和锐钛矿 TiO₂ 的纯度较高。含 TiO₂ 为 12%和 24%的复合光催化剂只检测到 BiNbO₄ 衍射峰,未见 TiO₂ 的衍射峰;36%TiO₂/BiNbO₄ 中仅在 $2\theta = 25.3^\circ$ (101) 出现了微弱的锐钛矿 TiO₂ 衍射峰,但在其它衍射角位置基本未见锐钛矿 TiO₂ 衍射峰,表明 TiO₂ 在催化剂中晶化不明显,晶粒不够完整,XRD 的衍射强度较低,TiO₂ 主要以微晶的形态存

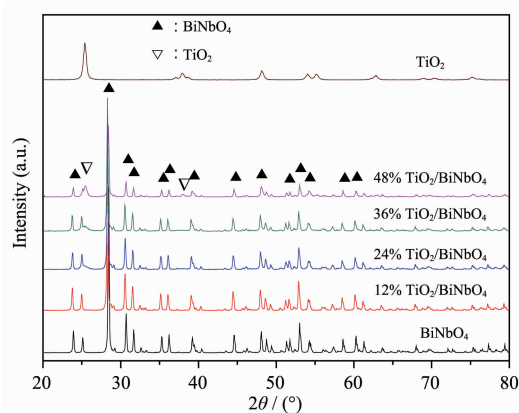


图 4 催化剂的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of the catalysts

在;而 48%TiO₂/BiNbO₄ 中则在 $2\theta=25.3^\circ(101)$ 出现了非常明显的锐钛矿 TiO₂ 衍射峰,并且在 $37.8^\circ(004)$ 也出现了锐钛矿 TiO₂ 的衍射峰,表明负载量达到 48% 时,TiO₂ 在催化剂中晶化明显,其晶粒明显长大,造成了 TiO₂ 在 BiNbO₄ 的聚集晶化。另外,在各不同负载量的 TiO₂/BiNbO₄ 中均未见其它新的物相生成,表明复合后的 TiO₂/BiNbO₄ 仍然以锐钛矿 TiO₂ 和 BiNbO₄ 两种晶相存在。

表 1 给出了催化剂中 BiNbO₄ 的晶胞体积、晶胞密度和系列催化剂的比表面积。

由表 1 可以看出,将 BiNbO₄ 与 TiO₂ 偶合成 TiO₂/BiNbO₄ 复合催化剂后,复合催化剂中 BiNbO₄ 的晶胞体积均比纯 BiNbO₄ 的大,而其晶胞密度则比纯 BiNbO₄ 的小;在复合光催化剂 TiO₂/BiNbO₄ 中,随

着 TiO₂ 含量的增加,BiNbO₄ 的晶胞体积逐渐增大且在 TiO₂ 所占比例为 36% 后基本不变,而晶胞密度呈现相反的趋势,这可能是焙烧时,由于热扩散的作用,TiO₂ 与 BiNbO₄ 交界的 Ti 离子越过晶界,渗入 BiNbO₄ 晶格,将 BiNbO₄ 的晶胞体积撑大造成的;且 BiNbO₄ 的晶胞所能接纳的 Ti 离子体积有限,因而 BiNbO₄ 体积的增加有一最大值,此值恰与 TiO₂ 所占比例为 36% 具有着最高催化活性的测定结果相一致。晶体的体积增大,密度减小,有利于光生载流子的迁移^[24],因此,36%TiO₂/BiNbO₄ 复合光催化剂,其晶胞体积大、密度小可能是其活性高的原因之一。另外,Ti 离子向 BiNbO₄ 晶格扩散,也表明复合光催化剂 TiO₂/BiNbO₄ 中 TiO₂ 与 BiNbO₄ 连接紧密,二者存在着较强的相互作用。

表 1 催化剂中 BiNbO₄ 的晶胞体积、晶胞密度和催化剂的比表面积

Table 1 Cell volume and the cell density of BiNbO₄ and the BET surface area of the catalysts

Sample	V / nm^3	$d / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
TiO ₂	—	—	68.50
BiNbO ₄	0.328 54	7.397	1.98
12%TiO ₂ /BiNbO ₄	0.329 59	7.374	9.67
24%TiO ₂ /BiNbO ₄	0.330 28	7.358	12.02
36%TiO ₂ /BiNbO ₄	0.330 46	7.352	15.80
48%TiO ₂ /BiNbO ₄	0.330 45	7.353	21.95

由表 1 还可看出,TiO₂/BiNbO₄ 的比表面积随着 TiO₂ 含量的增加而增大。比表面积出现这样的变化,是因为 BiNbO₄ 的比表面积小,TiO₂ 的比表面积大,二者耦合后,TiO₂ 分散在 BiNbO₄ 表面,TiO₂/BiNbO₄ 的比表面积会依次增大。TiO₂ 含量低,比表面积小,分散在 BiNbO₄ 表面的 TiO₂ 少,催化剂产生的光生载流子及氧化剂数量少,催化降解苯的效率低;TiO₂ 的含量增加,催化剂的比表面积增大,产生的光生载流子及氧化剂数量增多,催化活性增强,催化效率提高。当 TiO₂ 含量达到 36% 这一最佳值时,比表面积较大,且分散性也较好,催化效率最高。催化剂的分散性对于催化性能有着重要的影响^[25]。在 TiO₂/BiNbO₄ 的复合催化剂中,当 TiO₂ 含量超过最佳值后,如达到 48% 时,比表面积虽然更大,但从光催化降解苯的测定结果可知,其活性却显著下降,这是由于 TiO₂ 在 BiNbO₄ 表面的分散性下降所致。尽管 48%TiO₂/BiNbO₄ 复合光催化剂 BiNbO₄ 的晶胞体积仍然较大、密度较小,有利于光生载流子的迁移^[24],但由于 TiO₂ 在 BiNbO₄ 表面的堆积,TiO₂ 粒子半径

增大,其产生的光生载流子迁移至表面的距离延长,导致复合率增大,数量减少;同时堆积形成的大颗粒 TiO₂ 阻碍了 BiNbO₄ 对光的吸收,使之产生的光生载流子数量也有所减少。因此,TiO₂ 负载量超过分散阈值造成堆积后,到达催化剂表面的光生载流子数量不增反降,因此其对苯的降解率也就随之下降。

2.4 催化剂的 XPS 表征结果

图 5 为 TiO₂ 和 36%TiO₂/BiNbO₄ 中 Ti2p 的 XPS 谱。由图 5 可以看出,TiO₂ 中 Ti2p_{3/2} 的结合能为 458.6 eV,36%TiO₂/BiNbO₄ 中 Ti2p_{3/2} 的结合能为 458.1 eV。对照标准谱^[26-27],二者中的 Ti 均以 TiO₂ 的形式存在,与 XRD 表征结果一致。与 TiO₂ 相比,36%TiO₂/BiNbO₄ 中 Ti2p_{3/2} 的结合能向低能端位移了 0.5 eV,表明 TiO₂ 与 BiNbO₄ 复合后,Ti 周围其它原子的电子向 Ti 原子偏移,Ti 原子核周围电子云密度增大。

表 2 为 BiNbO₄ 和 36%TiO₂/BiNbO₄ 中 Bi4f_{7/2}、Nb3d_{5/2} 的结合能。由表 2 可以看出,BiNbO₄ 中 Bi4f_{7/2}、Nb3d_{5/2} 的结合能分别为 159.0、206.5 eV,而

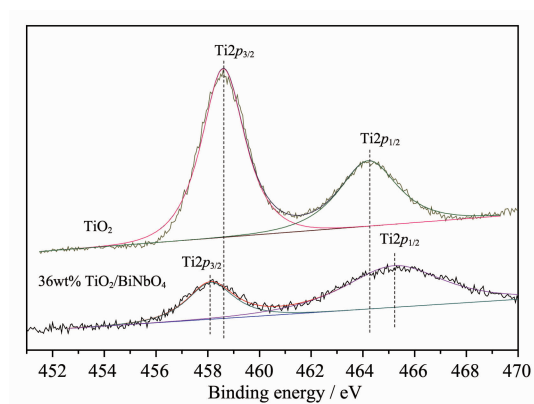
图 5 TiO₂ 和 36wt%TiO₂/BiNbO₄ 中 Ti2p 的 XPS 谱Fig.5 XPS Ti2p spectra of the TiO₂ and 36wt%TiO₂/BiNbO₄

表 2 催化剂中 Bi 和 Nb 的结合能

Table 2 Binding energy(eV)of Bi and Nb of catalysts

Sample	BiNbO ₄		36%TiO ₂ /BiNbO ₄	
Element	Bi4f _{7/2}	Nb3d _{5/2}	Bi4f _{7/2}	Nb3d _{5/2}
Binding energy / eV	159.0	206.5	159.3	206.9

图 6 是催化剂中 O1s 的 XPS 拟合谱。由图 6 可以看出,TiO₂、BiNbO₄ 和 36%TiO₂/BiNbO₄ 的 O1s 谱中均存在 2 个峰,说明催化剂中均存在 2 种氧物种,其中一种是晶格氧^[29],另一种为表面吸附氧^[30]。TiO₂、BiNbO₄ 和 36%TiO₂/BiNbO₄ 的 O1s 谱中晶格氧的结合能分别为 530.0、529.8 和 529.9 eV,而表面吸附氧的结合能分别是 531.7、531.6 和 531.4 eV,与 TiO₂ 和 BiNbO₄ 相比,36%TiO₂/BiNbO₄ 的晶格氧和表面吸附氧的结合能均发生了位移,O 的微观化学环境发生了变化,这可能也有利于提高催化活性。

综上 XPS 表征结果所述,TiO₂ 与 BiNbO₄ 复合成 TiO₂/BiNbO₄ 复合催化剂后,Ti2p_{3/2}、Bi4f_{7/2}、Nb3d_{5/2} 和 O1s 的电子结合能都发生了位移,Ti、Bi、Nb 和 O

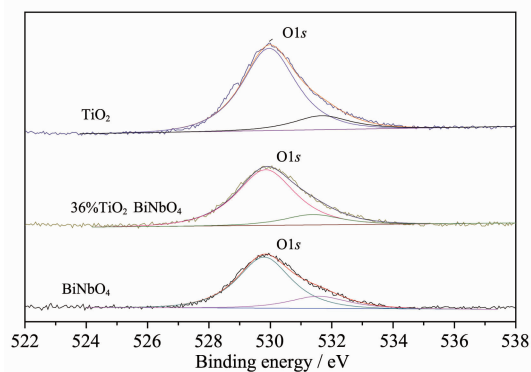


图 6 催化剂中 O1s 的 XPS 谱

Fig.6 XPS O1s spectra of the catalysts

36%TiO₂/BiNbO₄ 中 Bi4f_{7/2}、Nb3d_{5/2} 的结合能分别为 159.3、206.9 eV。

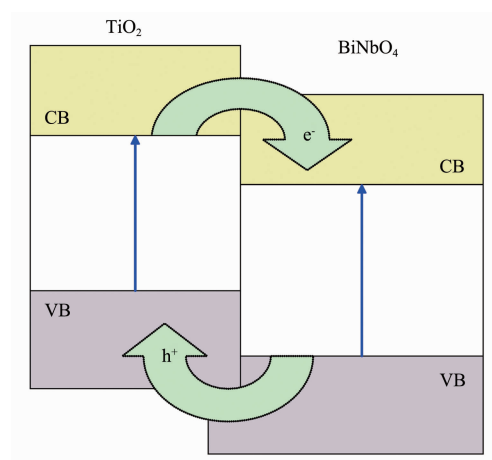
由表 2 并对照标准谱^[28],在 BiNbO₄ 和 36wt%TiO₂/BiNbO₄ 中 Bi 的价态均为 +3,Nb 的价态均为 +5,表明 BiNbO₄ 与 TiO₂ 耦合后 Bi 和 Nb 的化合价均未发生变化,与 XRD 表征结果一致。与 BiNbO₄ 相比,36%TiO₂/BiNbO₄ 中 Bi4f_{7/2} 和 Nb3d_{5/2} 的结合能分别向高端移动了 0.3 和 0.4 eV。结合 Ti2p 的 XPS 表征结果,表明 TiO₂ 与 BiNbO₄ 复合成 TiO₂/BiNbO₄ 后,Bi、Nb 原子核外的电子向 Ti 原子偏移,Bi、Nb 原子核外电子云密度减小,晶体中 Bi、Nb 缺陷所占比例增大。

的微观化学环境都发生了变化,表明 TiO₂ 与 BiNbO₄ 之间存在较强的相互作用。

2.5 TiO₂/BiNbO₄ 的催化活性增强机制

XRD 和 XPS 的测定结果表明,复合光催化剂 TiO₂/BiNbO₄ 中 TiO₂ 与 BiNbO₄ 之间有着较强的相互作用,UV-Vis DRS 测定和能带能级计算结果表明,TiO₂ 与 BiNbO₄ 能级匹配,在紫外光照射下,二者将产生如图 7 所示的能带协同效应:

在紫外光照射下,TiO₂ 和 BiNbO₄ 价带的电子被激发到导带并在价带留下空穴。由于二者关系紧密

图 7 TiO₂/BiNbO₄ 的光生电子和空穴转移示意图Fig.7 Photocatalyst electric charge transfer schematics for TiO₂/BiNbO₄

及受热力学电化学势的驱动, TiO_2 导带的电子向 BiNbO_4 的导带转移, BiNbO_4 价带的空穴向 TiO_2 的价带聚集, 光生电子和空穴因此得到有效分离, 复合率大为降低, 量子效率、催化活性得到提高。

3 结 论

复合光催化剂 $\text{TiO}_2/\text{BiNbO}_4$ 的催化活性较 TiO_2 和 BiNbO_4 大为提高, 其中 36wt% $\text{TiO}_2/\text{BiNbO}_4$ 的活性最好。这是因 TiO_2 与 BiNbO_4 的能级匹配, 二者之间存在能带协同效应; 而 36wt% $\text{TiO}_2/\text{BiNbO}_4$ 的复合光催化剂比表面积较大, TiO_2 的分散性较好, 没有出现团聚堆积现象, BiNbO_4 的晶胞体积大而晶胞密度小, 有助于光生载流子的迁移, 从而催化效率最高。

参考文献:

- [1] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**, **95** (3):735-758
- [2] Peral J, Ollis D F. *J. Catal.*, **1992**, **136**(2):554-565
- [3] Nimols M R, Jacoby W R, Blake D M, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, **27**(4):732-740
- [4] Sauer M L, Ollis D F. *J. Catal.*, **1994**, **149**(1): 81-91
- [5] Obee T N, Brown R T. *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, **29**(5): 1223-1231
- [6] Ameen M M, Raupp G B. *J. Catal.*, **1999**, **184**(1):112-122
- [7] Tada H, Kiyonaga T, Naya S. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**(7): 1849-1858
- [8] SU Wen-Yue(苏文悦), FU Xian-Zhi(付贤智), WEI Ke-Mei(魏可镁). *Chem. J. Chinese Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*. **2001**, **22**(2):272-275
- [9] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(1):69-96
- [10] Martra G. *Appl. Catal. A.*, **2000**, **200**(1/2):275-285
- [11] CHEN Hua-Jun(陈华军), YIN Guo-Jie(尹国杰), WU Chun-Lai(吴春来). *Chinese J. Environ. Eng. (Huanjing Gongcheng Xuebao)*, **2008**, **2**(11):1516-1518
- [12] Lagref J J, Nazeeruddin M K, Grtzel M J. *Inorg. Chim. Acta.*, **2008**, **361**(3):735-745
- [13] Mario S. *Electrochim. Acta*, **1993**, **38**(7):1056-1060
- [14] Hou L R, Yuan C Z, Peng Y. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, **139** (2):310-315
- [15] Kang M G, Han H, Kim K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1999**, **125**(1/3):119-125
- [16] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**, **163**(3):569-580
- [17] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. *Catal. Today*, **2005**, **101**(3/4):315-321
- [18] Song K Y, Park M K, Kwon Y T, et al. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**(7):2349-2355
- [19] XING Jing-Cheng(邢精成), BIAN Jian-Jiang(卞建江), WANG Xiao-Jun(王小军), et al. *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2007**, **38**(4):565-572
- [20] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B Jr. *Science*, **2002**, **297**(5590):2243-2245
- [21] Papp J, Soled S, Dwight K, et al. *Chem. Mater.*, **1994**, **6**(4): 496-500
- [22] Butler M A, Ginley D S. *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, **125**: 228-230
- [23] Tang J, Ye J. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **410**(1/2/3):104-107
- [24] Huang T, Lin X, Xing J. et al. *Mater. Sci. Eng.: B*, **2007**, **141**(1/2): 49-54
- [25] JIANG Dong(姜东), XU Yue(徐耀), HOU Bo(侯博), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2008**, **23** (5):1080-1084
- [26] Hopfengrtner G, Borgmann D, Rademacher I, et al. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1993**, **63**(2):91-116
- [27] Kuznetsov M V, Zhuravlev J F, Gubanov V A. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1992**, **58**(3):169-176
- [28] Wagner C D, Riggs W M, Mullenberg G E et al. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perking-Elmer Corp, **1979**:102-162
- [29] WANG Wei-Cheng(王唯诚), LI Shuo(李硕), WEN Yi-Yun(温怡芸), et al. *Acta Phys. - Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(10):1761-1766
- [30] Wang S P, Zheng X C, Wang X Y, et al. *Catal. Lett.*, **2005**, **105**(3/4):163-168