

氟化改性 TiO₂ 空心微球的制备及光催化性能

钟永辉^{1,2} 周 琪¹ 刘家琴^{1,2} 王 岩^{1,2} 陈 星³ 吴玉程^{*,1,2}

(¹ 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

(² 安徽省先进功能材料与器件重点实验室, 合肥 230009)

(³ 中科院合肥智能机械研究所, 合肥 230031)

摘要: 以钛酸四丁酯为钛源、氢氟酸为氟源、乙醇为溶剂, 采用溶剂热法合成了氟化改性的 TiO₂ 空心微球, 并利用 XRD、FE-SEM、FTIR、XPS 等手段对氟化 TiO₂ 微球的晶体结构、形貌、分子基团以及元素形态等性质进行了表征, 同时将 TiO₂ 微球应用于光催化降解甲基橙溶液。结果表明: 氟化 TiO₂ 空心微球由奥斯瓦尔德熟化过程获得, 其中 TiO₂ 以锐钛矿存在, 氟以化学吸附态存在于 TiO₂ 的表面, 形成 $\equiv\text{Ti-F}$ 基团。相比纯 TiO₂, 氟化 TiO₂ 空心微球光催化活性有很大提高, 对初始浓度为 20 mg·L⁻¹ 的甲基橙溶液进行光催化降解 30 min, 其降解率达到 98%。氟化改性 TiO₂ 空心微球光催化活性的提高是源于 TiO₂ 独特的空心微球结构以及 TiO₂ 表面 $\equiv\text{Ti-F}$ 基团的存在。TiO₂ 表面 $\equiv\text{Ti-F}$ 基团有很强的吸电子能力, 抑制了光生电子与空穴的复合, 同时有利于羟基自由基的产生。

关键词: 二氧化钛; 氟化; 空心微球; 光催化

中图分类号: O614.41+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2133-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.238

Preparation of Fluorinated TiO₂ Hollow Microspheres and Their Photocatalytic Activity

ZHONG Yong-Hui^{1,2} ZHOU Qi¹ LIU Jia-Qin^{1,2} WANG Yan^{1,2} CHEN Xing³ WU Yu-Cheng^{*,1,2}

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(Anhui Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Hefei 230009, China)

(Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Using tetrabutyl orthotitanate as Ti source, hydrofluoric acid as F source and ethanol as solvent, well crystallized anatase-phase F-modified TiO₂ hollow microspheres have been synthesized via a solvothermal process. The structure and properties of the resulting samples were characterized by XRD, SEM, FTIR, XPS. The results indicated that the fluorinated TiO₂ hollow microspheres had an anatase phase, the fluorine atoms were mainly distributed on the surface of TiO₂, and existed in forms of chemical-adsorption. Hollow anatase TiO₂ microspheres were achieved by Ostwald ripening under solvothermal conditions. Compared to pure titania, the fluorinated TiO₂ hollow microspheres showed a much higher degradation efficiency, and degradation rate of which can be up to 98% during the photodegradation of methyl orange with the initial concentration of 20 mg·L⁻¹ for 30 minutes. The mechanism for the great improvement for photocatalytic activity can be attributed to the unique structure of hollow microsphere and the fluorine modification, because the strong electron withdrawing ability of the surface $\equiv\text{Ti-F}$ groups reduces the recombination of photogenerated electrons and holes, and enhances the formation of free OH radicals.

Key words: titanium dioxide; fluorine-modification; hollow microspheres; photocatalysis

收稿日期: 2013-02-27。收修稿日期: 2013-04-09。

国家自然科学基金(No.51202052, No.91023030); 安徽省国际科技合作计划(No.10080703017)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yewu@hfut.edu.cn, Tel: 0551-62901012

随着工业的发展,环境问题被各国所重视,环境净化问题已经成为了人们关注的焦点。自 1972 年 Fujishima 首次利用 TiO_2 的光电效应来分解水以来, TiO_2 因其无毒无害,且具有化学性质稳定,催化活性强等优点,成为非均相光催化研究的热点,广泛的应用于光降解和去除有机污染物^[1-4]。常温常压下,以 TiO_2 为代表的半导体光催化体系在光激发下能产生光生电子和空穴,以及羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)等活性物质,进而氧化或还原各种有机污染物^[5]。尽管 TiO_2 在降解和消除环境有机污染物领域前景喜人,但令人遗憾的是, TiO_2 的光生载流子寿命较短,光生空穴与电子极易复合,从而导致有机污染物的降解效率较低。

为了提高 TiO_2 的光催化活性,目前主要采用的方法大致有:非金属及金属掺杂、贵金属修饰、以及与其他半导体材料复合等^[6-11]。

自 Minero 第一次提出氟离子的修饰能够提高 TiO_2 对苯酚的光催化降解活性以来,氟修饰 TiO_2 的研究报道层出不穷^[12-17]。氟离子的修饰能够抑制二氧化钛晶粒的生长、提高 TiO_2 的结晶度、促进羟基自由基的生成,从而极大的提高了 TiO_2 的光催化性能^[18-20];同时,通过氟离子来修饰调控 TiO_2 晶体形貌的研究也是当前的一个热点,通过 HF 的介入,各种不同特定形貌结构的 TiO_2 等被成功地制备^[21-23]。

本文以钛酸四丁酯为钛源、氢氟酸为氟源,通过溶剂热法制备了氟化改性的 TiO_2 微米球。采用 SEM、XRD、XPS、FTIR 等技术对氟化 TiO_2 微米球的晶型、粒子大小、氟、钛的存在形式进行表征;采用高压汞灯为光源,以甲基橙为模拟有机污染物,对氟化 TiO_2 微米球的光催化性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 化学试剂

钛酸四丁酯 (Tetrabutyl orthotitanate, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$)、氢氟酸(HF, 40wt%)、无水乙醇(AR)、甲基橙(Methyl Orange)等试剂均为分析纯,所有实验用水均为去离子水。

1.2 二氧化钛微球的制备

氟化 TiO_2 微球通过溶剂热法制备而成,具体的步骤如下:先将 60 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、5 mL $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (国药集团化学有限公司)、0.5 mL H_2O 超声均匀,随后在上述溶液磁力搅拌下将一定量的氢氟酸在搅拌状态下缓慢加入,搅拌 30 min 后,转移到聚四氟乙烯内

衬的反应釜中,180 °C 下保温不同时间(2、7、14、18 h),将所获得产物用乙醇及去离子水洗涤多次去除杂质,样品置于真空干燥箱中 60 °C 干燥 24 h,制得氟化 TiO_2 微球粉体。将实验所制得粉体记为 $\text{Ti}-x\text{F}-y\text{h}$,其中 x 为溶剂热反应时添加的 F 与 Ti 的物质的量之比, y 为溶剂热反应的保温小时数。

作为对比,在不添加氢氟酸条件下,将 60 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、5 mL $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、0.5 mL H_2O 超声均匀,搅拌 30 min 后,转移到聚四氟乙烯内衬的反应釜中,180 °C 下保温 18 h,样品记为 TiO_2 。

1.3 样品的表征

采用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构(Cu 靶, $\lambda=0.154\text{nm}$),根据 Scherrer 公式,计算了实验样品的粒径: $D_{hkl}=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$,式中 D_{hkl} 为晶粒在晶面法线方向上的尺寸, λ 为入射 X 射线的波长, β 为衍射峰的半高宽, θ 为衍射角。同时采用日立 FE-SEM 4800 型场发射扫描电子显微镜观察样品的表面微观形貌;用 FTIR(Tensor 27, Bruker, 德国)分析比较不同样品的氟与钛的结合情况;Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪对样品中的元素形态进行分析,光源为单色 Al $K\alpha$ ($h\nu=1486.6\text{ eV}$),功率为 150 W,X 射线束斑为 500 μm ,所测元素的电子结合能均以 $\text{C}1s(284.6\text{ eV})$ 定标;样品的荧光光谱(PL)由 Fluorolog-3 型全功能紫外-可见-近红外荧光光谱仪获得,激发光波长为 280 nm;采用日本岛津 UV-1800 型紫外可见分光光度计检测样品的光催化活性。

1.4 光催化性能评价

采用 300 W 高压汞灯作为光源,主要发射波长为 364 nm。氟化二氧化钛微球的光催化活性通过光照条件下对甲基橙的降解效率来评价:用石英管量取 50 mL 质量浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙水溶液,在磁力搅拌下加入 25 mg 催化剂样品,置于光反应器中。光照前,样品先在暗箱中搅拌 0.5 h 以达到吸附平衡。光照开始后,每隔 6 min 抽取反应液样品 3 mL,离心分离取上层清液,用 UV-1800 型紫外可见分光光度计测定其溶液在 $\lambda=464\text{ nm}$ 处的吸光度,根据比尔-朗伯定律可计算不同反应时间溶液质量浓度与降解率。在低浓度下甲基橙溶液吸光度与质量浓度之间有很好的线性关系,其降解率 D 为: $D=(C_0-C)/C_0=(A_0-A)/A_0$,其中 C_0 、 C 分别表示初始及光降解后的溶液中甲基橙浓度, A_0 、 A 表示初始及光降解后的溶液吸光度。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相结构分析

图 1 为不同反应条件下所获样品的 XRD 谱图。由 XRD 图上可以看出, 样品均在 $2\theta=25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.0° 、 53.9° 、 55° 、 62.7° 、处出现了 TiO_2 锐钛矿相的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204) 特征峰, 没有金红石、板钛矿形态的 TiO_2 存在, 同时也没有氟化钛的存在。随着反应时间的延长, 二氧化钛的衍射峰强度有所增强, 结晶性逐渐变好。相较于纯 TiO_2 , 添加

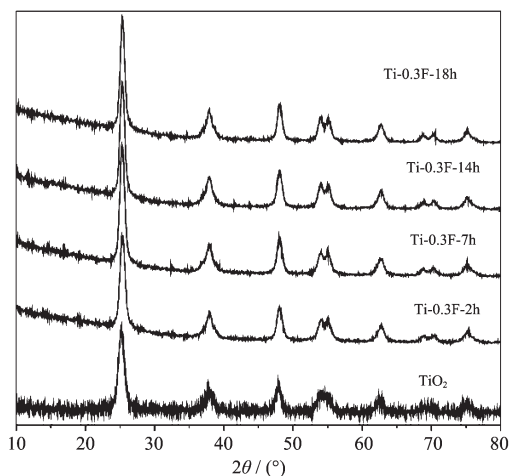
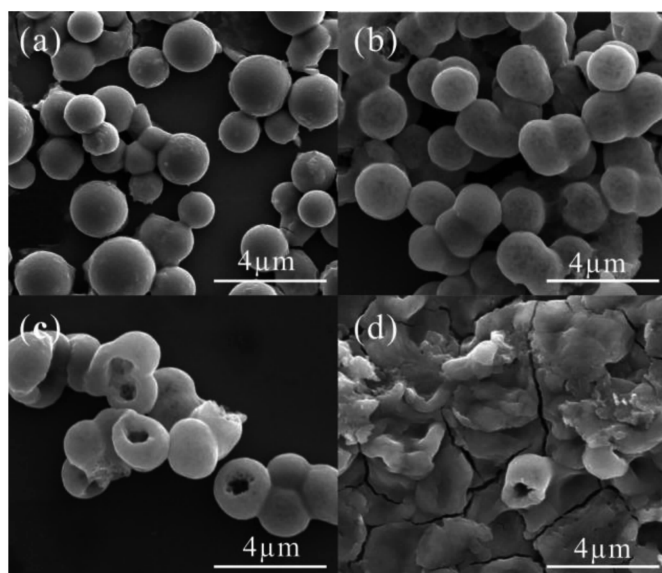


图 1 不同反应时间获得的样品 XRD 图

Fig.1 Representative XRD patterns of samples with different reaction time



(a) Ti-0.3F-2h; (b) Ti-0.3F-7h; (c) Ti-0.3F-14h; (d) Ti-0.3F-18h

图 2 水热反应不同时间所得样品的扫描电镜图(a~d), 空心微球的形成过程—奥斯瓦尔德熟化(f)

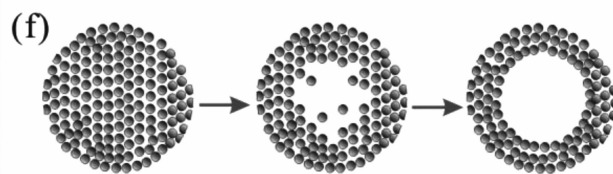
Fig.2 SEM image of samples with different hydrothermal time (a~d), and the schematic illustration of hollow spheres via Ostwald ripening (f)

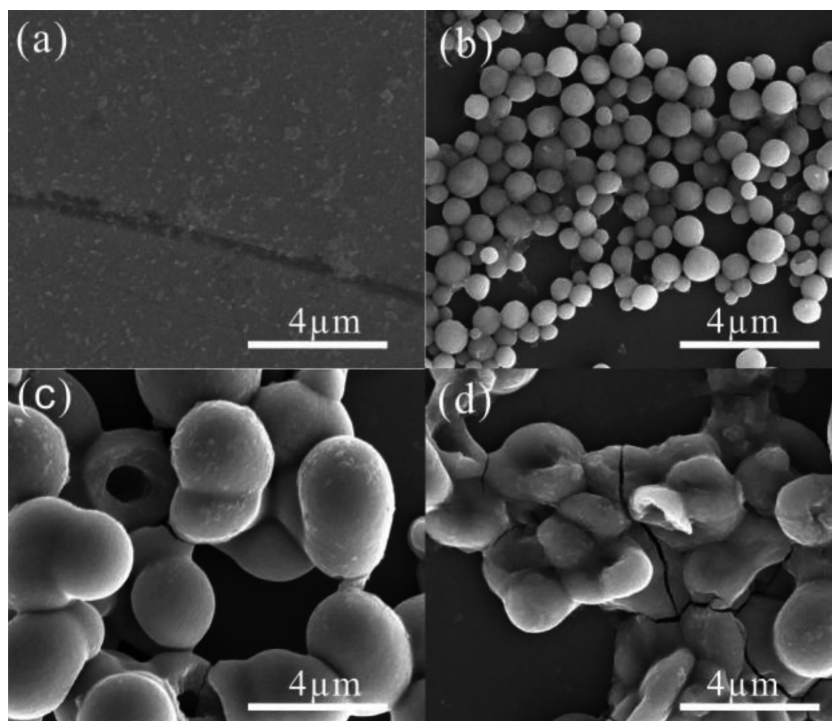
氢氟酸条件下获得二氧化钛结晶性更好。根据 Scherrer 公式计算, 随着水热反应时间的延长, 获得的氟化二氧化钛晶粒大小依次为 9.2、10.2、12.7、13.8 nm 增大。时间的延长, 一定程度上促进了锐钛矿晶体的长大。

2.2 样品 FE-SEM 分析

图 2 是经溶剂热反应不同时间获得的产物的扫描电镜图(SEM)。从图中可以看出, 反应时间与最终产物的形貌有直接的影响。在水热时间相对较短时, 如图 2a 示, 二氧化钛呈现为实心的球状; 而随着时间的延长到 7 h, 二氧化钛实心微米球逐渐向空心球的结构转变(图 2b)。当反应时间进一步的延长到 14 h 后, 产物已能明显的观察到一些已破裂的二氧化钛空心球结构(图 2c)。然而, 水热时间的过长, 如图 2d 所示, Ti-0.3F-18h 的结构已经变成了不成规则的碎片状。氟化 TiO_2 微米空心球的产生可用奥斯瓦尔德效应来解释^[24-25], 具体的过程如图 2f 所示: 在水热反应的初期, 由大量的纳米晶组成的 TiO_2 实心微米球快速形成, 其中微米球内部的二氧化钛晶体的表面能要比微米球外部的要高。表面能高的晶体更不稳定, 易被溶解。随着水热时间的延长, 这种空心效应会逐渐明显。

TiO_2 微米球在奥斯瓦尔德熟化过程获得空心球的过程中, 氢氟酸的存在的影响不可忽略。图 3 为不同的 n_F/n_{Ti} 比例下水热反应获得的二氧化钛的形貌。





(a) TiO_2 ; (b) Ti-0.1F-14h ; (c) Ti-0.3F-14h ; (d) Ti-0.5F-14h

图 3 不同 $n_{\text{F}}/n_{\text{Ti}}$ 比例下获得的产物扫描电镜图

Fig.3 SEM image of samples with different F/Ti molar ratios

如图 3a,在不添加氢氟酸情况下,产物为无规则的纳米粒子。而在 $n_{\text{F}}/n_{\text{Ti}}=0.1$ 时,二氧化钛呈现球状,但大小不均一。当 $n_{\text{F}}/n_{\text{Ti}}$ 增加到 0.3 时,已能明显观察到二氧化钛空心开口的结构,见图 2c。然而,如图 2d 所示,当 $n_{\text{F}}/n_{\text{Ti}}$ 比例增大到 0.5 时,二氧化钛颗粒成扁桃状,其圆球状的二氧化钛的空心球已经无法观察到。Yu 等认为氢氟酸的存在,会一定程度上将球状的二氧化钛内部腐蚀,进而溶解显现空心结构^[26]。如果氢氟酸的添加量过度时,势必破坏二氧化钛的空心结构。

2.3 样品红外吸收光谱分析

图 4 为样品 TiO_2 和 Ti-0.3F-14h 的红外光谱图,对两样品进行红外比较分析。在 $3\,200\sim1\,000\text{ cm}^{-1}$ 波段,中心波长位于 $3\,380\text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收带和 $1\,628\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应于 TiO_2 表面羟基基团或吸附水分子中 O-H 键的伸缩和弯曲振动。从 $1\,000\sim800\text{ cm}^{-1}$ 波段局部放大图中可以看出,样品 Ti-0.3F-14h 在 901 cm^{-1} 处出现了微弱的小峰,这可以归属于 F-Ti 键的伸缩振动,表明 F 以一定方式与 Ti^{4+} 产生了化学键合;但 F 的存在形式可能是表面化学吸附态,也可能掺入了 TiO_2 晶格中取代了氧的晶格位置。在 $800\sim400\text{ cm}^{-1}$ 波段,波长位于 577

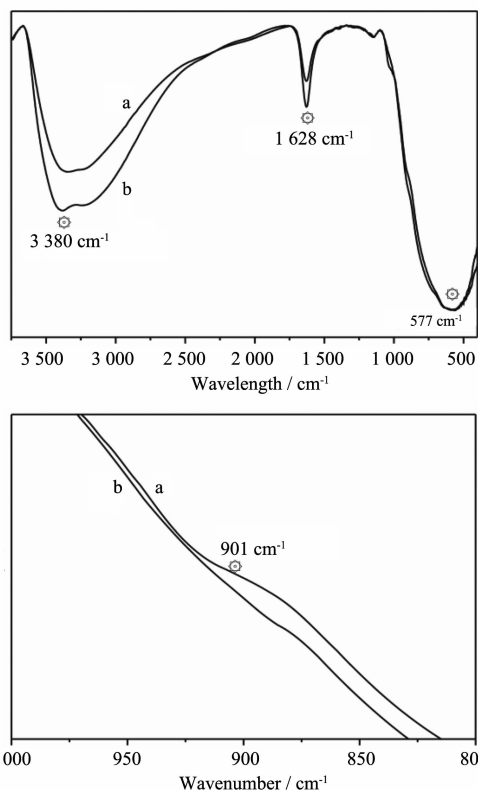


图 4 $\text{TiO}_2\text{-0.3F-14h}$ (a)与 TiO_2 (b)的傅里叶变换红外谱图

Fig.4 FTIR spectra of $\text{TiO}_2\text{-0.3F-14h}$ (a) and TiO_2 (b)

cm^{-1} 的吸收带是由 $[\text{TiO}_6]$ 八面配位振动引起的^[18]。需要指出的是, 样品 TiO_2 和 Ti-0.3F-14h 在这一波段的吸收峰形并没有明显区别。由前面的 XRD 分析可知, 经氟化改性的 TiO_2 的特征衍射峰位置没有明显的偏移, 同时样品中均未出现 TiOF_2 的特征峰; 结合红外吸收的特点可知, 溶剂热条件下氟化改性的 TiO_2 中, F 以 $\equiv\text{Ti-F}$ 基吸附, 主要分布在 TiO_2 表面, 而对 TiO_2 的晶格结构影响很小。

2.4 样品的元素形态分析

图 5a 中显示氟化二氧化钛样品中均含有 Ti、O、F、C 元素, 其中 284.6, 458.7, 530.7, 651.7 eV 分别为 C1s , Ti2p , O1s , F1s 的特征峰。与之对应的是, 无 HF 条件下制备的 TiO_2 样品没有 F 元素的特征出现, 仅有 Ti、O、C 元素。其中 C 元素主要来源于测试过程中接触到空气中受到污染所致。为了更好的了解 Ti、O、F 元素在样品中的存在形式, 对 Ti2p 、 O1s 、 F1s 进行了高分辨分析。对 Ti-0.3F-14h 的 F 元素进行高分辨 XPS(图 5b)分析可知, F1s 谱图仅仅存

在一个峰值, 位于 684.6 eV, 表明 F 元素是以离子的形式化学吸附到 TiO_2 的表面, 形成 $\equiv\text{Ti-F}$ 基团, 且 F1s 并没有在 688 eV 左右出现峰, 进一步证明了 F 没有掺杂到 TiO_2 晶格中去取代氧的位置^[27]。不少学者认为, F 离子可以取代二氧化钛表面的羟基, 以化学吸附态的形式存在于 TiO_2 表面^[12]。从图 5c 中 Ti2p XPS 高分辨谱图可以看出, 相较于纯 TiO_2 , Ti-0.3F-14h 的 Ti2p 中 Ti 的结合能升高了 0.4 eV, 这是由于吸附于 Ti-0.3F-14h 样品表面的氟离子具有较高的电负性, 能够强烈的吸引 Ti 原子周围的电子, 使得 Ti 原子的电子云密度减小, 因此 Ti 的结合能有所提高^[28]。图 5d 中是 Ti-0.3F-14h 与 TiO_2 的 O1s 的 XPS 精细谱图比较, 其中位于 530 eV 处的峰位表示了 O-Ti 键合, 而位于 532 eV 处的峰表示了 O-H 等, 通过两者的峰强度比较, 表明 Ti-0.3F-14h 样品表面的羟基浓度要比未经氟化的 TiO_2 要低^[27], 经氟化的 TiO_2 表面的羟基被 F 离子所部分取代, 形成 $\equiv\text{Ti-F}$ 基团。

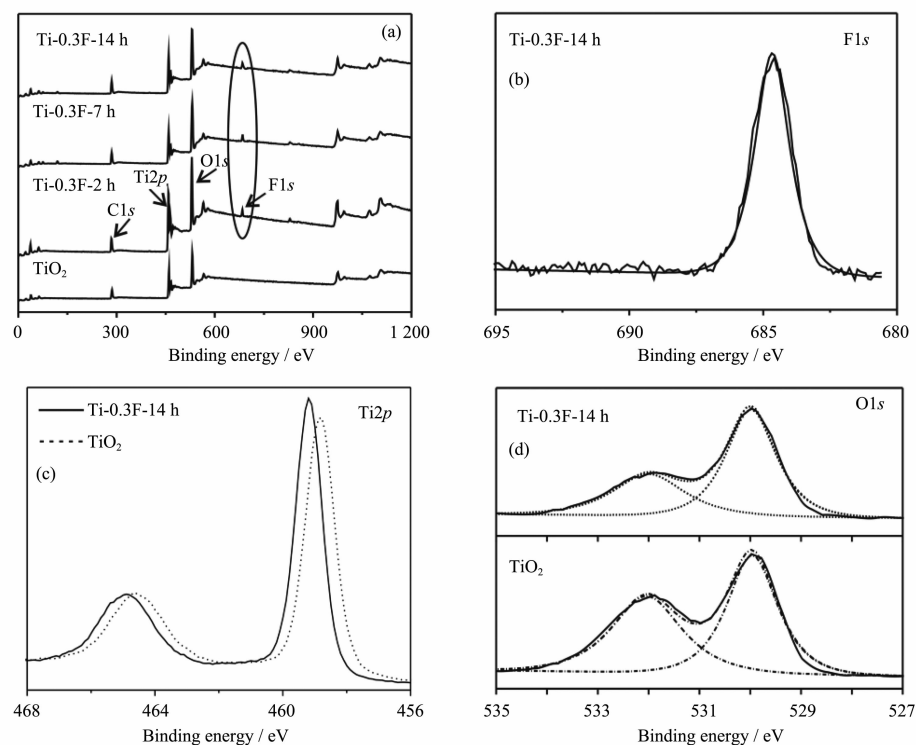


图 5 不同样品的 XPS 谱图(a)、 TiO_2 -0.3F-14h 样品的 F(b)、Ti(c)、O(d)高分辨谱图

Fig.5 XPS spectra of samples with different reaction time, and the high resolution spectra of (b) F1s (c) Ti2p , (d) O1s

2.5 光催化活性评价及机理探讨

图 6 为不同样品对甲基橙的降解活性比较。在紫外光下, 氟化 TiO_2 微球的光催化降解甲基橙的活

性明显比相同条件下制备的纯 TiO_2 要高。其中以 Ti-0.3F-14h 样品最高, 仅 18 min 就降解了 90% 的甲基橙, 经过 0.5 h 紫外光照射就可将甲基橙降解完

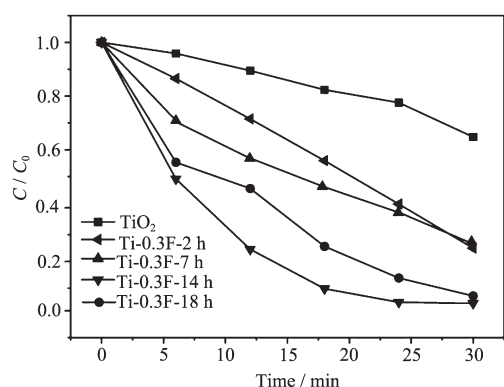


图 6 不同样品在紫外光下对甲基橙的光催化降解曲线

Fig.6 Photocatalytic degradation of MO over different samples

全。

用荧光光谱可以研究光生载流子捕获、移动以及迁移的效率,荧光光谱的发射峰由光生电子与空穴复合产生,进一步可以反映出二氧化钛光催化中光生电子与空穴的复合几率。图 7(a)为 Ti-0.3F-14h

与 TiO₂ 的 PL 谱图。由图可知,纯 TiO₂ 相比,经氟化的 TiO₂(Ti-0.3F-14h)的荧光峰强度相对降低,这表明光生电子与空穴的复合几率下降。对于氟化增强 TiO₂ 光催化活性的原因:一方面,由于 F 的强电负性,≡Ti-F 作为光生电子的捕获位点^[12,19],有效的捕获光生电子,从而有效地降低光生电子与空穴的复合率,提高光催化体系的量子产率,增强了光催化活性。另一方面,Minero 和 Mrowetz 等也认为,氟离子被吸附到 TiO₂ 表面形成 F-Ti 配位基能在紫外光下促进高活性羟基自由基的形成^[20,29-31],氟化 TiO₂ 在光催化过程产生的·OH 自由基更容易从 TiO₂ 表面转移,因此氟化 TiO₂ 的光催化活性有极大的增强:



除此以外,如图 7(b)所示,由于空壳效应^[32],光在空心微球 Ti-0.3F-14h 内部的多次反射,促进了 TiO₂ 对光的吸收;作为氟化 TiO₂ 微球的部分空心结构,增大了微球的比表面积,吸附能力有一定的增强,促进了光催活性的提高。

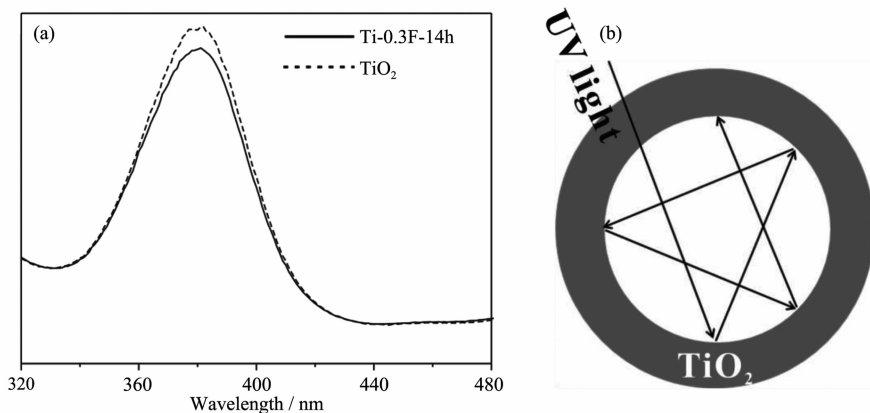


图 7 (a)不同样品的荧光谱图,(b)紫外光在空心微球内部的多次反射示意图

Fig.7 (a) PL spectra of different samples, (b) Multiple reflections on the hollowspheres

3 结 论

以钛酸四丁酯为钛源和氢氟酸为氟源,采用一步溶剂热法制备了氟化改性的 TiO₂ 微米球光催化剂,该微米球呈部分空心结构;产物中,TiO₂ 以锐钛矿存在,粒径在 10 nm 左右;同时,氟以化学吸附态存在于二氧化钛的表面,形成≡Ti-F 基团。溶剂热反应过程简单,空心结构由奥斯瓦尔德熟化过程获得。同时氢氟酸的存在对空心结构也有一定的影响。基于氟化 TiO₂ 微球独特的空心结构以及 TiO₂ 表面

的≡Ti-F 的存在,氟化改性 TiO₂ 微米球的光催化活性较纯二氧化钛有明显的增强。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**(5358):37-38
- [2] Pelaez M, Nolan N T, Pillai S C, et al. *Appl. Catal. B*, **2012**, **125**:331-349
- [3] WU Yu-Cheng(吴玉程), WANG Yan(王岩), CUI Jie-Wu(崔接武), et al. *Chin. J. Nonferrous Metals. (Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2011**,**121**(10):2430-2447

- [4] Dipaola A, Garcia L E, Marci G, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**,**211**:3-29
- [5] Kubacka A, Fernández G M, Colón G. *Chem. Rev.*, **2011**,**112** (3):1555-1614
- [6] WU Da-Wang (吴大旺), LI Shuo (李硕), ZHANG Qiu-Lin (张秋林), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(7):1383-1388
- [7] HUANG Dong-Sheng (黄东升), CHEN Chao-Feng (陈朝凤), LI Yu-Hua (李玉花), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(4):738-742
- [8] YANG Juan (杨娟), LI Jian-Tong (李建通), MIAO-Juan (缪娟). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**27** (3): 547-555
- [9] XIAO Yi-Fan (肖逸帆), LIU Song (柳松), XIANG De-Cheng (向德成), et al. *Bull. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2011**,**30**(2):348-355
- [10] Tada H, Kiyonaga T, Naya S. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**: 1849-1858
- [11] LIU Shao-You (刘少友), FENG Qing-Ge (冯庆革), TANG Wen-Hua (唐文华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(4):273-281
- [12] Lü K, Cheng B, Yu J G, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**(16):5349-5410
- [13] Pan J H, Cai Z Y, Yu Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21** (30):11430-11438
- [14] HUANG Dong-Gen (黄冬根), LIAO Shi-Jun (廖世军), ZHOU Wen-Bin (周文斌), et al. *J. Funct. Mater. (Goneneng Cailiao)*, **2008**,**39**(7):1166-1173
- [15] LI Zhu-Ying (李竹英), WEI Shun-Wen (韦顺文), CHAI Li-Yuan (柴立元), et al. *J. Cent. South Univ. (Zhongnan Daxue Xuebao)*, **2009**,**40**(1):56-59
- [16] GAO Yue-Jun (高岳君), XU Yi-Ming (许宜铭). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(3):641-646
- [17] CAI Chen-Ling (蔡陈灵), WANG Jin-Guo (王金果), CAO Feng-Lei (曹锋雷), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2011**,**32**(5):862-871
- [18] JIANG Jing-Jing (蒋晶晶), LONG Ming-Ce (龙明策), WU De-Yong (吴德勇), et al. *Acta. Phys. Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(5):1149-1156
- [19] Yu J G, Wang W G, Cheng B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(16):6743-6750
- [20] Minero C, Mariella G, Maurino V, et al. *Langmuir*, **2000**,**16** (17):8964-8972
- [21] Li J Q, Wang D F, He Z L, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2011**, **94**(5):1639-1642
- [22] Yang H G, Sun C G, Qiao S G, et al. *Nature*, **2008**,**453** (7195):638-642
- [23] Pan L, Zou J J, Wang S B, et al. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2012**,**4**(3):1650-1655
- [24] Li H X, Bian Z F, Zhu J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(27):8406-8407
- [25] Yang H G, Zeng H C. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108** (11): 3492-3495
- [26] Yu J G, Liu S W, Yu H G, et al. *J. Catal.*, **2007**,**249**(1):59-66
- [27] HUANG Dong-Gen (黄冬根), LIAO Shi-Jun (廖世军), DANG Zhi (党志). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2006**,**64** (17): 1805-1811
- [28] CHEN Yan-Min (陈艳敏), ZHONG Jing (钟晶), CHEN Feng (陈锋), et al. *Chin. J. Catal (Cuihua Xuebao)*, **2010**,**31** (1): 120-125
- [29] Liu M, Lü K L, Wang G H, et al. *Chem. Eng. Technol.*, **2010**,**33**(9):1531-1536
- [30] Mrowetz M, Selli E. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**,**7** (6): 1100-1102
- [31] Minero C, Mariella G, Maurino V, et al. *Langmuir*, **2000**,**16** (6):2632-2641
- [32] Kondo Y, Yoshikawa H, Awaga K, et al. *Langmuir*, **2007**,**24** (2):547-550