

Cu₂O 薄膜的可控制备及对次甲基蓝的光催化降解

余晓皎* 黄琳珠 张 帆 杨 谦 赵 洁 姚秉华

(西安理工大学应用化学系, 西安 710048)

摘要: 采用电化学沉积法在掺锡氧化铟(ITO)导电玻璃上通过加入不同添加剂制备了不同形貌的 Cu₂O 薄膜, 利用 XPS、XRD、SEM 及 UV-Vis 对 Cu₂O 薄膜的微观结构、表面形貌及光学特性进行了表征和分析, 研究了不同形貌的 Cu₂O 薄膜在 H₂O₂-Cu₂O 薄膜体系中对次甲基蓝的降解。结果表明, 所制得 Cu₂O 薄膜为较纯的微米级 Cu₂O 晶体, 作为光催化剂, Cu₂O 薄膜 3 h 内对次甲基蓝的降解率均可达 92.1% 以上。无添加剂的 Cu₂O 薄膜在前 8 次重复利用中降解率均可达 92.4% 以上, 利用 11 次后仍具有较好的光催化活性, 降解率可达 82.4%。

关键词: 氧化亚铜; 薄膜; 电沉积; 光催化; 次甲基蓝

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)02-0359-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.041

Cu₂O Thin Film: Controllable Preparation and Performance for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue

YU Xiao-Jiao* HUANG Lin-Zhu ZHANG Fan YANG Qian ZHAO Jie YAO Bing-Hua

(Department of Applied Chemistry, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Various morphologies of Cu₂O thin films were prepared on indium tin oxide (ITO) conducting glass using electrodeposition approach with diverse additive agents. The obtained samples were characterized by XPS, XRD, SEM and UV-Vis spectroscopy to study the microstructure, morphology and optical properties of the films, respectively. The degradation of methylene blue over different morphologies of Cu₂O thin films was evaluated in H₂O₂-Cu₂O system. The results indicate that the as-prepared Cu₂O micrometer crystals are of high-purity. More than 92.1 % of methylene blue can be degraded in 3 h by Cu₂O. Recycling results reveal that more than 92.4% of methylene blue can be decomposed within 8 cycles. And the degradation rate could still reach 82.4% after 11 cycles.

Key words: copper; thin film; electrodeposition; photocatalysis; methylene blue

0 引 言

太阳能是一种极具潜力的清洁可再生能源^[1,2], 因其绿色、无污染、成本低和使用方便等优点而备受关注。太阳能利用技术中的光催化法可在紫外光或可见光下将许多有毒及难降解无机、有机化合物氧

化分解为 CO₂ 和相应的无机离子^[3], 是一种经济有效的环境治理方法^[4]。作为一项新的环境污染治理技术, 光催化法具有彻底、无二次污染、不需要其它电子受体、添加化学物质少、操作简便、廉价稳定等优点, 并且理论上催化剂可以重复再利用。1999 年 de Jongh 等^[5]报道, Cu₂O 在太阳光照射下可将水催

收稿日期: 2013-09-13。收修改稿日期: 2013-10-25。

国家自然科学基金(No.21276208); 陕西省科技计划项目(2012K07-11); 西安市科技计划项目(CX1254④); 陕西省教育厅自然科学基金(12JK0635)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yxjw@xaut.edu.cn, Tel: 13772011115

化分解成氧气和氢气,从此 Cu_2O 因其良好光催化性能受到人们的普遍关注。相对于 TiO_2 等宽禁带催化剂, Cu_2O 是一种能带隙仅为 1.9~2.38 eV 的 p 型半导体材料,它能有效利用近紫外线(能被 400~500 nm 可见光激发),可见光区的吸收边界在 630 nm 左右,具有低毒、廉价、丰度大以及能带隙可调等优越性,在光催化、太阳能电池、制氢、传感器和磁学方面有着潜在的应用^[6-10]。

近年来, Cu_2O 在光催化降解方面的应用研究引起了科研工作者的广泛关注。研究发现不同方法可制备不同形貌的 Cu_2O 薄膜,而不同形貌的 Cu_2O 薄膜光催化性能有所差别^[11-15],光生电子-空穴分离效率高及比表面积大的 Cu_2O 薄膜均具有较高的光催化效率,如文献^[16]在 TiO_2 纳米管阵列上沉积制备了多面体 Cu_2O ,具有较好的光催化性能,文献^[17]研究表明大比表面积的花状 Cu_2O 光催化效率约为立方体 Cu_2O 的两倍。目前,已开发了多种 Cu_2O 薄膜制备技术以调控和改善材料的性能,如水热法^[18]、沉淀法^[19]、电沉积法^[20-22]、磁控溅射法^[23]及热氧化法^[24]等。其中电沉积法因灵活性高、工艺过程简单、沉积反应速率快和材料形貌可控等优点而受到广泛的关注^[25]。本文采用电沉积法在氧化钢锡导电玻璃(ITO, $R \leq 15 \Omega/\square$, 佛山市俊一明镜业玻璃有限公司)上沉积 Cu_2O 薄膜,可以有效克服 Cu_2O 颗粒不易回收循环利用的缺陷。同时基于光生电子、空穴的复合是制约 Cu_2O 光催化性能的重要原因,采用电子俘获剂 H_2O_2 协同 Cu_2O 薄膜催化降解次甲基蓝。辅助电子受体 H_2O_2 不仅可以促进 $\cdot\text{OH}$ 及 $\cdot\text{HO}_2$ 的生成,增强 Cu_2O 的光催化氧化能力,还可有效俘获光生电子以抑制空穴-电子对的再次复合^[26],获得了较为理想的实验结果。

1 实验部分

1.1 Cu_2O 薄膜的制备

采用 CHI660D 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)三电极电化学体系恒电位法电沉积制备 Cu_2O 薄膜,以依次用丙酮、乙醇超声清洗并自然晾干的 ITO 导电玻璃(35 mm×15 mm×1 mm)为工作电极、Pt 电极为对电极、饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,电解液组成为用蒸馏水配制的 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ (分析纯,天津红岩化学试剂厂)及 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COONa (分析纯,北京化学试剂厂),用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COOH 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调

节电解液 pH 值为 5.70,其中沉积电位为 -0.10 V (vs SCE),电解液搅拌速度为 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,在 25°C 条件下沉积 120 min,即可得到 Cu_2O 薄膜。将沉积所得 Cu_2O 薄膜于无水乙醇中浸泡 5 min,自然晾干。

在上述制备条件下,于电解液中分别添加 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl(分析纯,天津红岩化学试剂厂)、 $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙二胺四乙酸(EDTA,分析纯,西安化学试剂厂)和 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯,西安化学试剂厂),即可得到不同形貌的 Cu_2O 薄膜,将制备的不同形貌结构的 Cu_2O 薄膜用于光催化降解次甲基蓝,探求具有较好光催化效果的 Cu_2O 薄膜的结构形貌。

1.2 Cu_2O 薄膜的结构及性能表征

利用美国赛默飞世尔科技 K-Alpha 型 X-射线光电子能谱仪(XPS)分析 Cu_2O 薄膜的结合态,以 $\text{Al K}\alpha(h\nu=1486.6 \text{ eV})$ X 辐射线为激发源,功率约为 300 W,以污染碳进行校正, C1s 结合能为 285.5 eV;采用日本岛津 6100 型 X-射线衍射仪(XRD)分析 Cu_2O 薄膜的晶体结构, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射线,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 $6^\circ\cdot\text{min}^{-1}$;采用日本日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)研究 Cu_2O 薄膜的形貌;采用日本岛津 UV-3600 紫外可见分光光度计(UV-Vis)分析 Cu_2O 薄膜的光学特性,仪器以 ITO 做参比,以积分球作为光信号收集器;根据文献^[27]采用 CHI660D 型电化学工作站测试 Cu_2O 薄膜的阻抗(以 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 为测试溶液, Pt 电极为对电极、饱和甘汞电极(SCE)为参比电极)以计算 Cu_2O 薄膜的比表面积。

1.3 Cu_2O 薄膜催化降解次甲基蓝

光催化降解装置为自制,图 1 即为 Cu_2O 薄膜

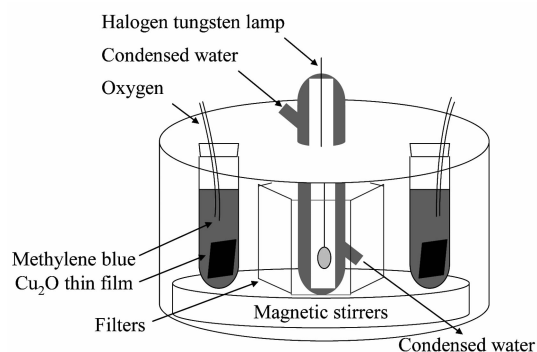


图 1 Cu_2O 薄膜光催化降解次甲基蓝装置示意图

Fig.1 Schematic illustration for photocatalytic degradation of methylene blue by Cu_2O thin film

光催化降解次甲基蓝装置示意图。催化降解反应在密闭暗箱中进行,光源采用 500 W 卤钨灯(用滤波片滤去 400 nm 以下的光,主波长为 400~1 100 nm)。催化降解反应条件采用响应曲面优化方法优化获得的最佳条件,具体为:待降解液组成为 70.0 mL 的 30.0 mg·L⁻¹ 次甲基蓝及 0.4 mL 的 3% H₂O₂,用 0.05 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 和 0.05 mol·L⁻¹ 的 NaOH 调节待降解液 pH 值为 3.5。

将 Cu₂O 薄膜在待降解液中避光放置 2 h,使之达到吸附平衡,然后开始进行光催化降解,每隔 0.5 h 取样。次甲基蓝的浓度采用 WFJ2100 型可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司)在 664 nm 处测定其吸光值。以无 Cu₂O 薄膜条件下次甲基蓝的降解为参比,计算次甲基蓝的降解率。

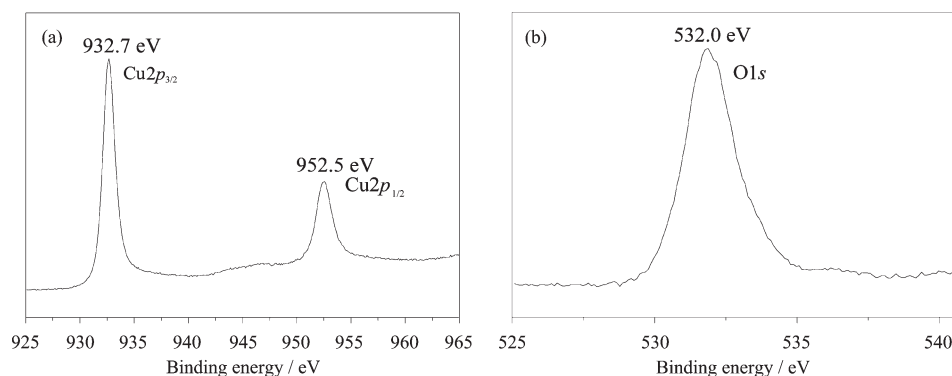


图2 无添加剂 Cu₂O 薄膜 Cu₂p 的 XPS 图谱(a)和 O1s 的 XPS 图谱(b)

Fig.2 (a) Cu₂p XPS spectra and (b) O1s XPS spectra of Cu₂O thin film without additive agent

2.2 Cu₂O 薄膜的 XRD 分析

图 3 为不同添加剂存在下所制备 Cu₂O 薄膜的 XRD 图,由图 3 可以看出所有强且尖锐的衍射峰出现在 2θ 为 29.55°, 36.42°, 42.30°, 52.45°, 61.34° 的位置,分别对应于 Cu₂O 的 (110), (111), (200), (211) 和 (220) 晶面,与标准数据 JCPDS No.05-0667 相吻合,表现为 Cu₂O 赤铜矿结构,但加入不同添加剂的 Cu₂O 薄膜各晶向所对应的衍射峰强度有所差异。图 3 显示出无添加剂的 Cu₂O 晶体为 (200) 面择优取向,当添加 KCl 时 Cu₂O 晶体沿着 (200) 方向的取向性更强。而当在电解液中分别添加 EDTA 和 SDS 时, Cu₂O 晶体的 (200) 面及 (211) 面特征峰显著减弱或消失,晶体沿着 (111) 面择优生长,呈现高催化活性 (111) 面^[28]特征峰。这是因为不同添加剂具有不同的吸附速率,会吸附在 Cu₂O 晶体的不同晶面,使吸附晶面的表面能相对较低,阻碍了垂直于此晶面方向

2 结果与讨论

2.1 Cu₂O 薄膜的 XPS 分析

图 2 为无添加剂 Cu₂O 薄膜 XPS 图谱。由图 2(a) Cu 的高分辨率 XPS 图谱可以看出在 932.7 和 952.5 eV 处有 2 个峰,分别对应 Cu₂O 的 Cu₂p_{3/2} 和 Cu₂p_{1/2} 结合能,其中 Cu₂p_{3/2} 对应能峰的半高宽 1.2 不大于 1.5 eV,并且在 Cu₂p_{3/2} 和 Cu₂p_{1/2} 能峰之间无伴峰,表明没有或只有很少的 Cu 和 CuO 共存在 Cu₂O 薄膜中,而从图 2(b)O 的高分辨率 XPS 图谱可以看出在 532.0 eV 处有 1 个宽峰,对应于 O1s 结合能,且其半高宽不超过 3.0 eV,没有肩峰的出现,表明 O 元素基本来自于 Cu₂O。从而表明本方法制备的 Cu₂O 薄膜纯度较高,具有一定的优越性。

的生长而呈现不同的择优取向。这说明可通过不同添加剂影响 Cu₂O 晶体的择优取向性,以获取具有

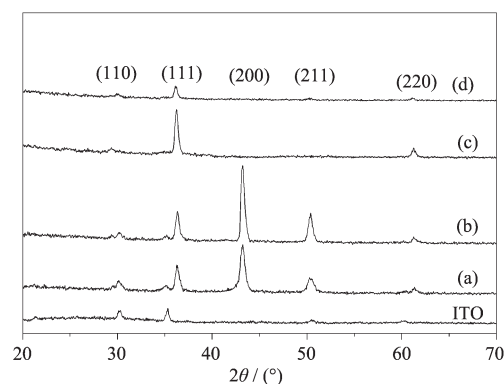


图3 (a)无添加剂;(b)添加 KCl;(c)添加 EDTA;(d)添加 SDS 的 Cu₂O 薄膜 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Cu₂O thin films(a) Without additive agent; (b) Adding KCl; (c) Adding EDTA and (d) Adding SDS

高光催化活性(111)面择优取向的 Cu_2O 薄膜。同时从图 3 还可以看出没有 Cu 或 CuO 杂峰存在,说明在此条件下可制备较纯的 Cu_2O 薄膜。

2.3 Cu_2O 薄膜的 SEM 分析

图 4 为不同添加剂存在下所制备 Cu_2O 薄膜的 SEM 图。由图 4 可以看出未加入添加剂的 Cu_2O 薄膜晶体粒径为 $18\ \mu\text{m}$ 左右,晶体表面规则致密。当添加 KCl、EDTA 和 SDS 时 Cu_2O 晶体粒径均发生了一定程度的变化,分别减小至 8、9 和 $10\ \mu\text{m}$ 左右,

添加 SDS 的 Cu_2O 晶体致密度也有所降低,这是由于添加剂可以有效增加阴极极化,使沉积物晶粒细化而改变晶粒尺寸。图 4 显示出,在电解液中加入不同添加剂会使 Cu_2O 薄膜形貌发生改变。这是因为不同添加剂使所吸附晶面表面能降低程度不同,从而影响所吸附晶面垂直方向的生长速率及不同晶面的生长速率比,进而改变晶体形貌。说明改变添加剂的种类即可实现对 Cu_2O 薄膜形貌、晶体粒径及致密程度的控制。

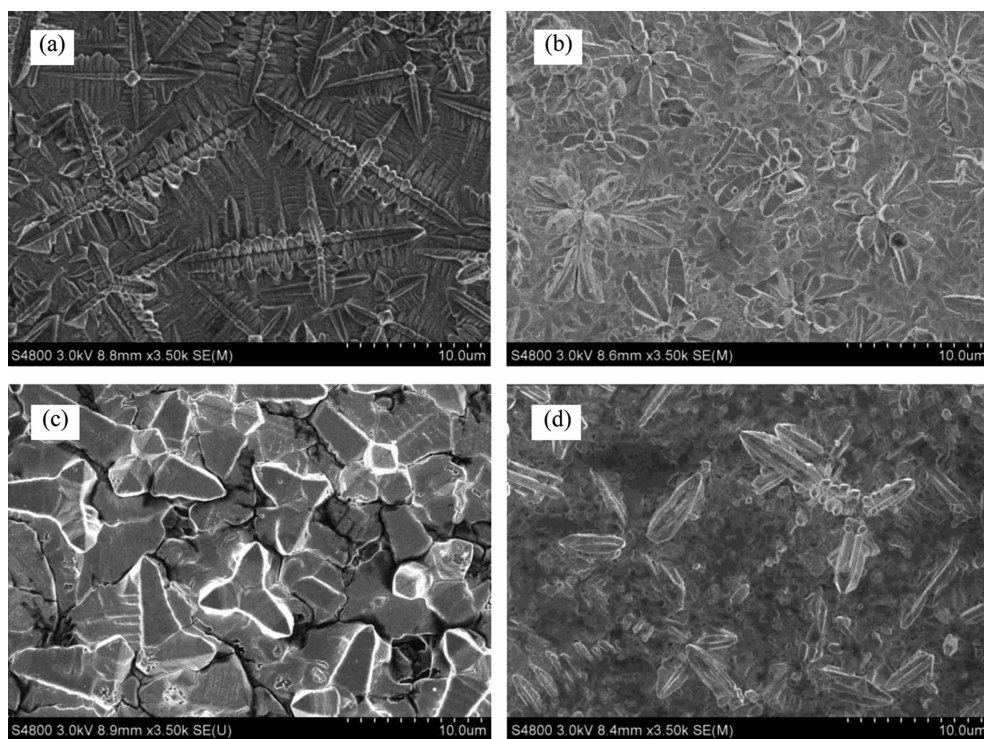


图 4 (a)无添加剂;(b)添加 KCl;(c)添加 EDTA;(d)添加 SDS 的 Cu_2O 薄膜 SEM 图

Fig.4 SEM images of Cu_2O thin films (a) Without additive agent; (b) Adding KCl; (c) Adding EDTA and (d) Adding SDS

2.4 Cu_2O 薄膜的 UV-Vis 分析

图 5 (a)为不同形貌的 Cu_2O 薄膜的 UV-Vis 吸

收谱图。由图 5(a)可以看出,在 $450\sim 600\ \text{nm}$ 时,不同形貌的 Cu_2O 薄膜吸收值均迅速增大,在 $450\ \text{nm}$ 时

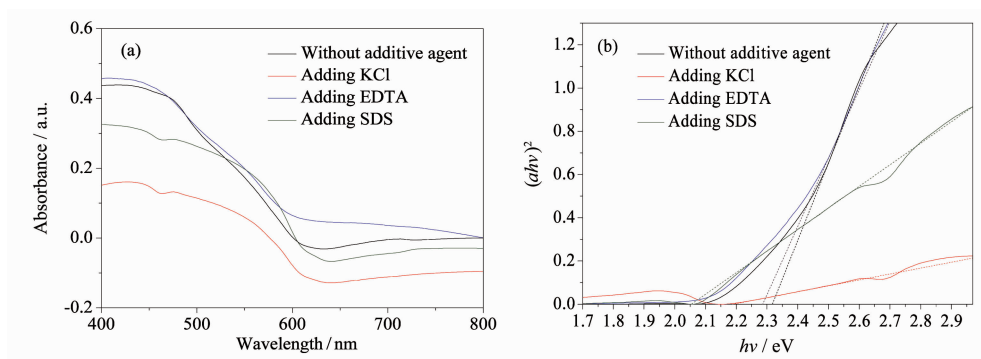


图 5 Cu_2O 薄膜的 UV-Vis 图谱(a)和禁带宽度(b)

Fig.5 UV-Vis adsorption spectra (a) and energy gap (b) of Cu_2O thin films

吸收均达到最大值,在 400~450 nm 时,吸收均略为减小。未加入添加剂的 Cu₂O 薄膜紫外吸收边界在 600 nm 左右,而加入添加剂后的 Cu₂O 薄膜紫外吸收边界红移了 10~40 nm,扩展了 Cu₂O 薄膜的吸收光谱带范围。

图 5(b)为不同形貌 Cu₂O 薄膜的禁带宽度。如图 5 (b)所示,可以根据文献^[29]估算出未加入添加剂 Cu₂O 薄膜的禁带宽度为 2.32 eV。同理可以估算出添加 KCl、EDTA 和 SDS 的 Cu₂O 薄膜禁带宽度分别为 2.18、2.28 和 2.06 eV,加入添加剂后 Cu₂O 薄膜的禁带宽度减小。这是因为当加入一定浓度的添加剂时,杂质能带进入了导带或价带,形成带尾致使禁带宽度变窄。

2.5 Cu₂O 薄膜催化降解次甲基蓝

图 6 为 Cu₂O 薄膜降解次甲基蓝的动力学曲线。从图 6 可以看出无 Cu₂O 薄膜条件下次甲基蓝降解率比较低,3 h 自降解 1.3%的次甲基蓝,加入 Cu₂O 薄膜时次甲基蓝的初始降解速率均较快,其后降解速率逐渐减小。其中未加入添加剂和添加 EDTA 的 Cu₂O 薄膜降解效果最好,1.0 h 便可分别降解 73.5%和 62.5%的次甲基蓝,3 h 后降解率可达 98.1%和 94.9%,其催化过程的速率常数分别为 0.021 4 min⁻¹ 和 0.0162 min⁻¹,具有较高的光催化活性。这主要是因为未加入添加剂的 Cu₂O 薄膜虽表现为(200)面择优取向,但其由 1~3 μm 的小晶粒组成,表面致密均匀,比表面积相对较大,为 17.2 cm²·mg⁻¹。电子-空穴对分离后可以在很短时间内到达表面形成强氧化性的羟基自由基,具有较高的量子效率,因而催化效果较好;而添加 EDTA 的 Cu₂O 薄膜为高催化活性的(111)面择优取向,表面也较致密,

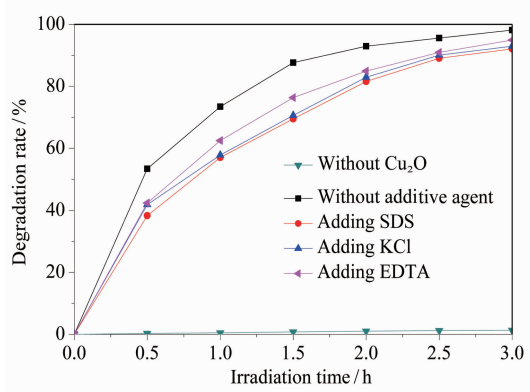


图 6 Cu₂O 薄膜降解次甲基蓝的动力学曲线图

Fig.6 Kinetic curve for degradation of methylene blue by Cu₂O thin films

比表面积为 8.4 cm²·mg⁻¹,因而降解效果和催化活性也相对较高。此外,添加 KCl 和 SDS 的 Cu₂O 薄膜降解率相对较低,分别为 92.9%和 92.1%,1 h 内降解率为 57.8%及 57.1%,其速率常数为 0.014 7 min⁻¹ 和 0.014 2 min⁻¹,其光催化活性相对较小。这是由于虽然添加 KCl 的 Cu₂O 薄膜比表面积为 11.5 cm²·mg⁻¹,但其表现为 (200) 面择优取向,而添加 SDS 的 Cu₂O 薄膜虽具有(111)面择优取向,但薄膜表面晶粒均较为稀疏,比表面积相对较小,为 1.2 cm²·mg⁻¹,因此催化活性相对较低。由图 6 还可以看出,加入添加剂后 Cu₂O 薄膜的光催化活性均有所降低,这可能是由于加入添加剂后 Cu₂O 薄膜的禁带宽度变窄,价带的电位更负,导带的电位更正,使空穴及光生电子的氧化还原能力有所降低,因而光催化活性稍有减小。

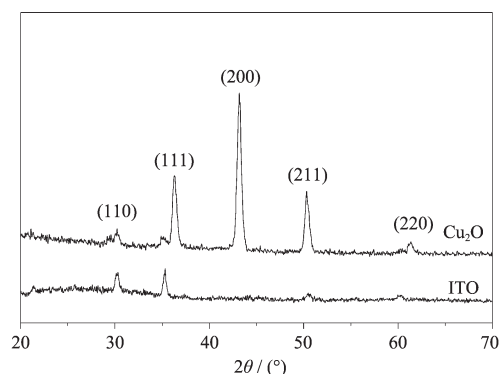


图 7 Cu₂O 薄膜重复使用 11 次后的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of Cu₂O thin film after 11 cycles

研究光催化活性最佳 Cu₂O 薄膜的重复利用性,表 1 为无添加剂 Cu₂O 薄膜的重复使用次数对光催化活性的影响。如表 1 所示,无添加剂 Cu₂O 薄膜的重复使用次数可达 11 次,光催化活性随 Cu₂O 薄膜重复使用次数的增加呈减小趋势,速率常数由 0.021 4 min⁻¹ 减小至 0.009 65 min⁻¹,循环利用 6 次后速率常数仍可达 0.015 6 min⁻¹。Cu₂O 薄膜重复使用过程中对次甲基蓝的降解率最高可达为 98.1%,最低为 82.4%,前 8 次其降解率均可达 92.4%以上。图 7 为无添加剂 Cu₂O 薄膜重复使用 11 次后的 XRD 图,由图 7 可以看出,薄膜重复利用 11 次后,所有衍射峰出现在分别对应于 Cu₂O(110), (111), (200), (211)和(220)晶面的位置,与 PDF No.05-0667 相吻合,并没有杂峰存在,说明在 Cu₂O 薄膜在重复利用 11 次后,仍具有较高的纯度,并未出现 Cu 或 CuO 杂质。相对于粉末状的 Cu₂O,本方法制备的

表 1 Cu_2O 薄膜重复使用次数对光催化活性的影响Table 1 Influence of reuse for Cu_2O thin film on photocatalytic activity

Cycle of Cu_2O thin film	Degradation rate in 3 h / %	Rate constants / ($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)	Coefficient of determination R^2
1	98.1	0.021 4	0.995
2	97.8	0.021 2	0.992
3	96.9	0.019 3	0.986
4	94.4	0.016 0	0.005
5	96.7	0.018 9	0.993
6	94.0	0.015 6	0.992
7	92.4	0.014 3	0.991
8	92.5	0.014 4	0.951
9	88.9	0.012 2	0.988
10	91.7	0.013 8	0.978
11	82.4	0.009 5	0.992

Cu_2O 薄膜易于回收,具有优异的重复利用性,在多次重复使用后仍具有较好的光催化活性。

3 结 论

综上所述,通过对 Cu_2O 薄膜的制备及结构表征,并对 Cu_2O 薄膜的表面结构形貌、性能和光催化活性的研究,可知制备的 Cu_2O 薄膜较纯,结晶度及致密性较好。该方法制备的 Cu_2O 薄膜具有形貌可控性,通过改变添加剂的种类可实现对 Cu_2O 薄膜形貌和致密程度的控制。添加剂的加入可使 Cu_2O 晶体粒径由 $18 \mu\text{m}$ 左右减小至 $8\sim 10 \mu\text{m}$,形貌发生一定程度的改变。添加剂的加入使 Cu_2O 薄膜的禁带宽度略有减小,扩展了吸收光谱范围。无添加剂的禁带宽度为 2.32 eV ,加入添加剂后最小禁带宽度为 2.06 eV , Cu_2O 薄膜的吸收边界均在 $600\sim 640 \text{ nm}$ 左右,但加入添加剂后 Cu_2O 薄膜可见光吸收率均有一定程度的减小。同时不同形貌的 Cu_2O 薄膜在可见光下均具有较高的光催化活性, Cu_2O 薄膜对次甲基蓝光催化降解率平均可达 92.1% 以上,最高可达 98.1% 。无添加剂 Cu_2O 薄膜重复利用次数均可达 11 次,重复使用后最高降解率为 98.1% ,最低可达 82.4% 以上,前 8 次使用降解率均可达 92.4% 以上。

参考文献:

- [1] Martín L, Zarzalejo L F, Polo J, et al. *Sol. Energy*, **2010**,**84**: 1772-1781
- [2] Yao C Z, Wei B H, Meng L X, et al. *J. Power Sources*, **2012**,**207**:222-228
- [3] Robertson P K J, Robertson J M C, Bahnemann D W. *J. Hazard. Mater.*, **2012**,**211-212**:161-171
- [4] Nakata K, Fujishima A. *J. Photoch. Photobio. C*, **2012**,**13**(3): 169-189
- [5] de Jongh P E, Vanmaekelbergh D, Kelly J J. *Chem. Commun.*, **1999**,**12**:1069-1070
- [6] Sun W, Sun W D, Zhuo Y J, et al. *J. Solid State Chem.*, **2011**, **184**(7):1638-1643
- [7] Khan M A, Septina W, Ikeda S, et al. *Thin Solid Films*, **2012**, **526**:191-194
- [8] Li L K, Xu L L, Shi W D, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**,**38**(2):816-822
- [9] Liu M M, Liu R, Chen W. *Biosen. Bioelectron.*, **2013**,**45**: 206-212
- [10] Srivastava M, Singh J, Mishra R K, et al. *J. Alloy. Compd.*, **2013**,**555**:123-130
- [11] ZHAO Hua-Tao(赵华涛), WANG Dong(王栋), ZHANG Lan-Yue(张兰月), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**,**25**(1):142-146
- [12] ZENG Xiao-Wei(曾小巍), ZHANG Yu-Hong(张玉红), LUO Cheng-Cai(骆成才), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2005**,**21**(10):1515-1519
- [13] DONG Lei(董磊), YU Liang-Min(于良民), JIANG Xiao-Hui(姜晓辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2008**,**24**(12):2013-2018
- [14] ZOU Xiao-Lan(邹晓兰), YU Yan-Qing(于艳卿), LI Chao-Feng(李超峰), et al. *Chinese J. Catal.* (催化学报), **2011**,**32** (6):950-956
- [15] Ahmed A, Gajbhiye N S, Joshi A G. *Mater. Chem. Phys.*, **2011**,**129**(3):740-745
- [16] Zhang S S, Zhang S Q, Peng F, et al. *Electrochem. Commun.*, **2011**,**13**:861-864

- [17]Ma L L, Li J L, Sun H Z, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2010**,**45** (8):961-968
- [18]Dehghanpour S, Mahmoudi A, Mirsaeed-Ghazi M, et al. *Powder Technol.*, **2013**,**246**:148-156
- [19]ZHU Jun-Wu (朱俊武), CHEN Hai-Qun(陈海群), XIE Bo (谢波) et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2004**,**25**(8):637-640
- [20]Huang L, Peng F, Wang H J, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2011**,**130**:316-322
- [21]WANG Rong(王蓉), SHI Zhan-Hua(史占花), CAI Fang-Gong(蔡芳共), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2012**,**33**(4):768-771
- [22]YAN Li-Li(闫丽丽), WANG Yan(王艳), XIONG Liang-Bin (熊良斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**,**25**(11):1960-1964
- [23]LIU Can(刘灿), WEI Zi-Dong(魏子栋), ZHANG Qian (张骞), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2012**,**27**(4): 395-399
- [24]Lamberti A, Destro M, Bianco S, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**,**86**:323-329
- [25]Georgieva V, Ristov M. *Sol. Energy Mat. Sol. C*, **2002**,**73**(1): 67-73
- [26]Xu L, Xu H Y, Wu S B, Zhang X Y. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, **258**:4934-4938
- [27]DENG Xing-Shen(邓型深), JIANG Ji-Qiong(姜吉琼), TIAN Tian(田甜). *Electroplating & Finishing* (电镀与涂饰), **2011**,**30**(2):1-3
- [28]Xu H L, Wang W Z, Zhu W. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**: 13829-13834
- [29]Ng C H B, Fan W Y. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110** (42): 20801-20807