

火焰辅助热解方法制备 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 及其光催化制氢性能

赵之皓 李乔丹 陈 阳 崔晓莉*

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 以钛酸丁酯和硝酸银为前驱体, 采用一步火焰辅助热解法制备了 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 光催化剂并研究了样品在紫外-可见光照射下的光催化制氢性能。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)对样品进行了表征。XRD 结果表明 TiO_2 均为锐钛矿晶型, Ag 的引入对 XRD 结果无明显影响。SEM 图显示未修饰的 TiO_2 是微球形貌, 随着引入 Ag 含量的增加, 微球减少直至消失。通过 XPS 分析和化学沉淀法表明样品中 Ag 的存在形式为 Ag_2O 。UV-Vis DRS 测试发现引入 Ag 后提高了样品的光吸收。前驱体中 Ag 的量影响样品的光催化活性, 最高的光催化制氢的活性可以达到相同条件下的 P25 的 15 倍。对光催化反应后的样品进行分析, 认为在光催化过程中部分 Ag_2O 通过光生电子转化为 Ag 形成 Ag/TiO_2 , 进一步提高光催化制氢活性。

关键词: 火焰辅助法; Ag_2O 复合; TiO_2 ; 光催化; 制氢

中图分类号: O643.32 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)05-0738-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.098

Facile Synthesis and Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$

ZHAO Zhi-Hao Lee Jordan CHEN Yang CUI Xiao-Li*

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ composite was synthesized via a facile flame thermal method using tetrabutyl orthotitanate and AgNO_3 as precursors. The samples were characterized with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and photocatalytic hydrogen evolution under UV-Vis light irradiation. XRD results showed that anatase TiO_2 was obtained directly and no obvious effect on the crystal structure was observed with the introduction of desired amount of Ag. SEM images show microspherical morphology for the as-synthesized samples without Ag and irregular morphology for those with higher content of Ag. XPS and chemical precipitation method results indicated that Ag existed in the forms of Ag_2O in the resulted samples. UV-Vis DRS showed that the introduction of Ag could enhance light absorption. The highest photocatalytic hydrogen generation rate of sample was about 15 times as high as that of P25. The sample after photocatalytic reaction was chemically analyzed and it is assumed that the Ag_2O was partly photoreduced to Ag, which further benefits the photocatalytic hydrogen production from Ag/TiO_2 heterostructures.

Keywords: flame thermal method; Ag_2O ; TiO_2 ; photocatalysis; hydrogen evolution

收稿日期: 2016-11-30。收修改稿日期: 2017-03-16。

国家自然科学基金(No.21273047)和复旦大学本科生曦源项目(No.15609)资助。

*通信联系人。E-mail: xiaolicui@fudan.edu.cn; 会员登记号: S06N5428M1304。

0 引言

氢能是一种能量密度高、无毒、无污染的新能源。在获得氢能的多种途径中,由于不消耗化石能源,利用太阳能光催化分解水制氢是一种前景广阔的制氢途径。在各种光催化剂中, TiO_2 因其稳定、无毒、价格低廉的优势,被认为是理想的光催化剂^[1-2]。但锐钛矿和金红石晶型 TiO_2 的禁带宽度分别高达 3.2 和 3.0 eV,只能吸收紫外光,且光生电子-空穴复合率较高^[3],因而通过对其改性以提高光催化活性的研究得到广泛关注。

研究表明,在 TiO_2 表面负载贵金属或过渡金属氧化物的纳米粒子可以成为电子陷阱,有效抑制光生电子-空穴的复合^[4-8]。在各种贵金属修饰 TiO_2 体系的选择中, Ag/TiO_2 是一种被广泛研究的体系。Binitha 等^[9]用溶胶凝胶法制得 Ag 纳米粒子掺杂的 TiO_2 光催化剂,置于 0.01% 的甲基橙溶液经阳光照射 3 h 后降解率达到 94%。Lü 等^[10]使用电化学沉积法,以 FTO 为基板在 P25 表面沉积 Ag 纳米粒子,显著提高了光催化活性。Cheng 等^[11]以 Ag 纳米线为模板,用蒸汽热法制备了 Ag/TiO_2 ,降解罗丹明 B 的速率高于 P25,且易回收。在二元或多元半导体复合物中, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合材料也被广泛研究。Zhou 等^[12]采用共沉淀法合成了 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 异质结,增强了对甲基橙的降解能力。Yuan 等^[13]通过二步合成法,制备了 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ 三元半导体复合物,形成能带阶梯,大幅拓宽了样品的光吸收范围。

目前对于 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 或 Ag/TiO_2 的光催化性能研究集中在光催化降解方面,对其光催化制氢性能研究较少。本文采用简便的、无需退火处理的火焰辅助热解方法^[14-15]一步制备 Ag_2O 修饰的 TiO_2 ,研究了其在紫外-可见光下光催化分解水制氢速率,并与不含 Ag 的 TiO_2 以及 P25 的光催化能力进行比较。

1 实验部分

1.1 样品的制备

以钛酸四丁酯(tetrabutyl orthotitanate, TBOT, 化学纯,国药集团化学试剂有限公司)、无水乙醇(分析纯,上海振兴化工一厂)、硝酸银(AgNO_3 , 分析纯,上海化学试剂有限公司)为原料,采用火焰辅助热解法制备样品。

以 35 mL 无水乙醇、5 mL TBOT 配置成溶液,分别加入 4.5、9、18 mg 的 AgNO_3 。混合均匀后,用火

柴点燃溶液。待燃烧停止后,研磨得到灰色/黑色粉末。按照 Ag 的质量分数由小到大的顺序,将以上 3 个样品分别命名为 0.25% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 、0.5% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 、1% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$,将未加入 AgNO_3 而制备的样品命名为 0- TiO_2 。

1.2 样品表征

利用 Bruker AXS D8 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)表征样品的晶体结构,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描范围(2θ)为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。通过 PHILIPS-XL30FEG 型扫描电子显微镜(SEM)表征样品的形貌,工作电压为 15 kV。通过 JEOL JEM-2011 型透射电子显微镜(TEM)表征样品的微观结构,工作电压 200 kV。利用 RBD upgraded PHI-5000C ESCA 型 X 射线光电子谱(XPS)分析 Ag 的存在形式和状态,测量条件为 Mg 靶($\text{Mg K}\alpha$, $h\nu=1\ 253.6\ \text{eV}$),工作电压和电流分别为 14 kV 和 20 mA,并由 284.6 eV 的 C1s 为基准进行结合能校正。由岛津 UV-3150 型扫描分光光度计测试紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)表征样品光吸收能力。

1.3 光催化制氢性能的测试

配置 80 mL 20% 甲醇溶液置于特制石英烧瓶中,加入 0.2 g 样品,通 N_2 30 min 后密封。在磁力搅拌和水浴控温下,使用 500 W 的氙灯(CHF-XV135,北京畅拓科技有限公司)连续光照 3 h,每 30 min 从反应瓶中采集 3 mL 气体样品进行 H_2 含量的定量分析(上海天美科学仪器有限公司的 GC 7900 型气相色谱仪,检测器为 TCD 检测器,色谱柱为 5A 分子筛, N_2 作载气)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图 1 为不同 Ag 含量样品的 XRD 图, 25.3° 、 37.9° 、 48.1° 衍射峰分别对应锐钛矿型 TiO_2 的 (101)、(004)、(200) 晶面。相比不含 Ag 的样品(a),含 Ag 的样品随着 Ag 含量的增加,锐钛矿相的特征峰强度减弱。根据谢乐公式,0- TiO_2 、0.25% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 、0.5% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 、1% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 的平均晶粒尺寸分别为 24.2、22.5、19.8 和 23.5 nm。右侧小图为 25.3° 附近的放大图,可观察到 (101) 晶面对应峰位未发生偏移,初步表明 Ag 没有掺入 TiO_2 晶格。

此外,在修饰 Ag 的样品中未发现 Ag 或 Ag_2O 相关的衍射峰,这可能是缘于样品中的 Ag 的量较少。

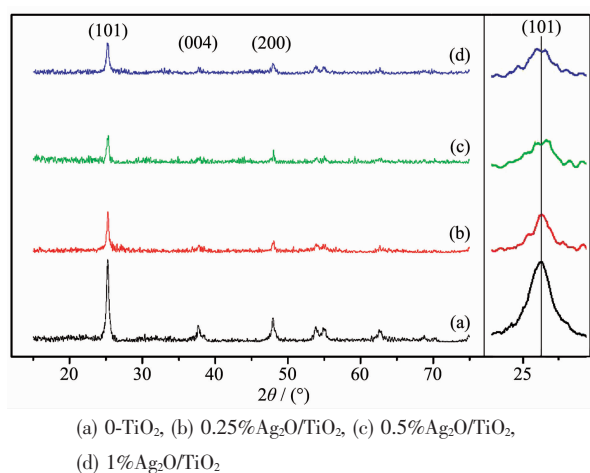


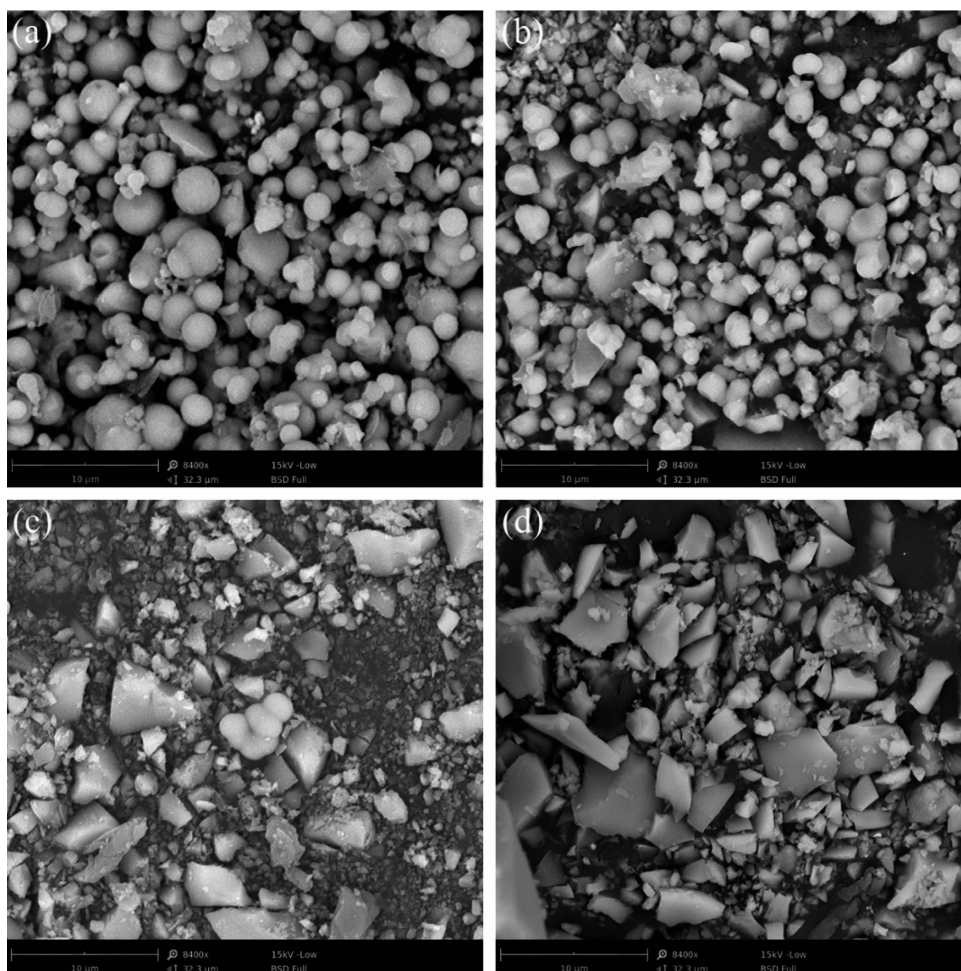
图1 TiO₂ 和不同 Ag 含量 Ag₂O/TiO₂ 样品的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of TiO₂ and Ag₂O/TiO₂ composites

2.2 样品的形貌表征

图 2 为不同 Ag 含量样品的 SEM 图。图 2(a)显

示不含 Ag 的样品呈微球形貌,这与文献^[15]结果一致。引入 Ag 后,样品的成球率随 Ag 含量的增加而下降(b~d)。样品 0.25%Ag₂O/TiO₂ 中出现了一些 2~10 μm 的块体。而样品 0.5%Ag₂O/TiO₂ 中仅存极少的微球形貌。样品 1%Ag₂O/TiO₂ 则几乎全部是块体,样品的微球形貌消失,这与前文报道的 SiO₂ 修饰 TiO₂^[17]、Pt 修饰 TiO₂^[18]以及 Fe 修饰 TiO₂^[19]的结果一致。

为了进一步揭示样品的形貌特征,对 0.5% Ag₂O/TiO₂ 样品进行了 TEM 表征和 EDS 元素分析(图 3)。图 3(A,B)显示,样品的表面微观结构为片层状结构,且结晶度较低,这与 XRD 表征结果吻合。图 3(B)中未观察到明显的 Ag 或 Ag₂O 的纳米颗粒。图 3(D~F)是 O、Ti、Ag 三种元素的分布图,各元素分布均匀,可知 Ag 元素在 TiO₂ 中呈均匀、无序分布状态。



(a) 0-TiO₂, (b) 0.25%Ag₂O/TiO₂, (c) 0.5%Ag₂O/TiO₂, (d) 1%Ag₂O/TiO₂

图2 TiO₂ 和不同 Ag 含量 Ag₂O/TiO₂ 样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of TiO₂ and Ag₂O/TiO₂ composites

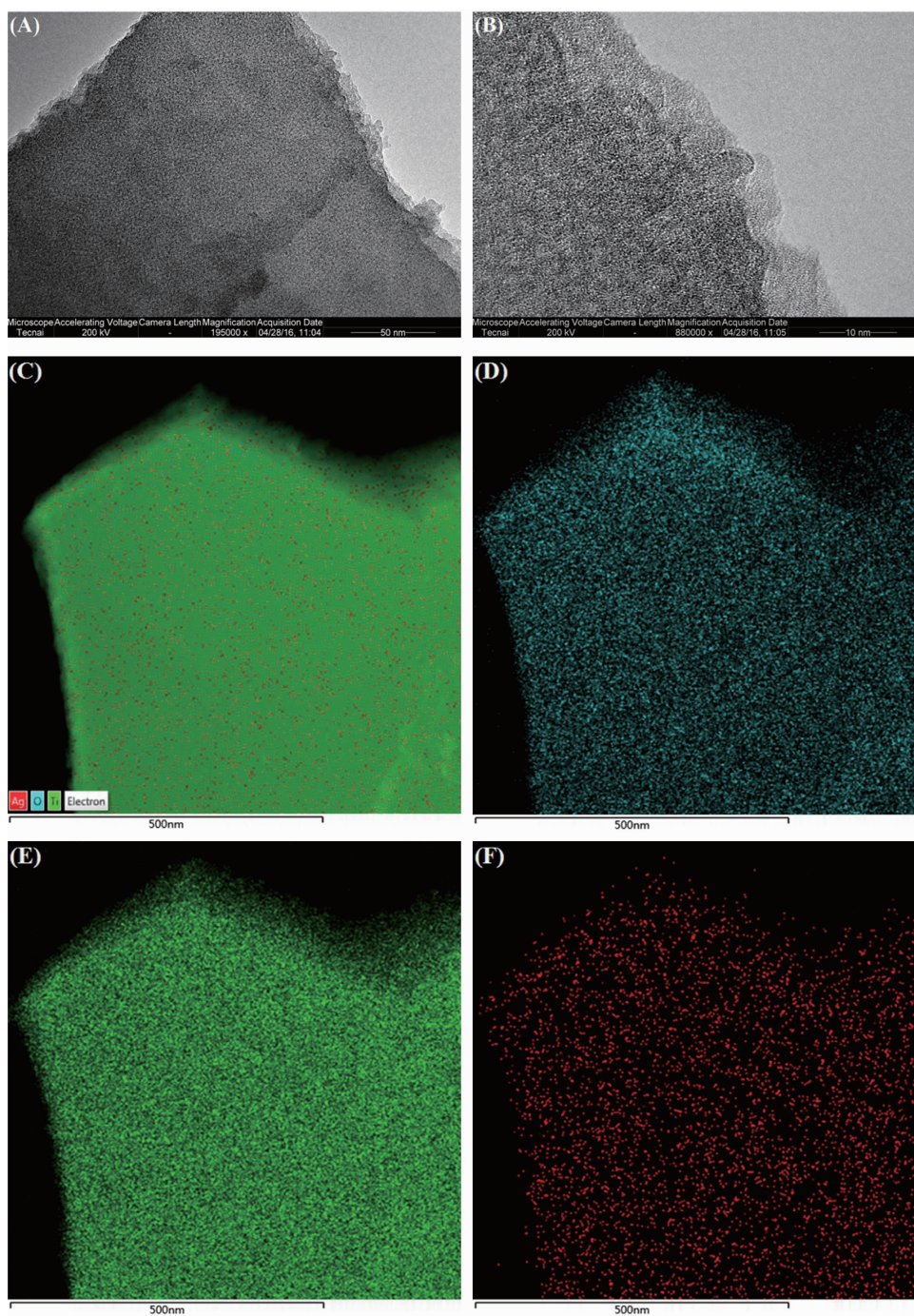


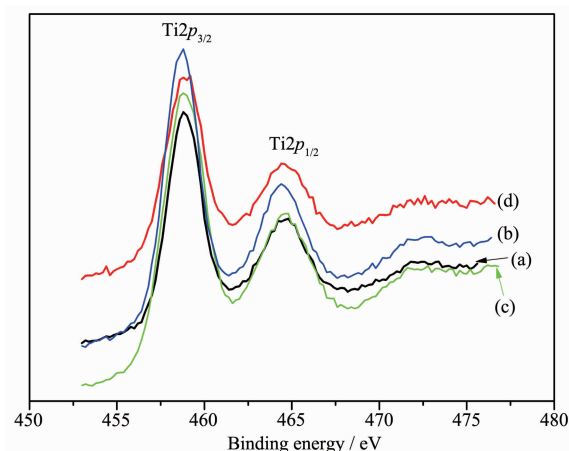
图 3 0.5% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 样品的 TEM 图 (A, B), 元素分布图 (C) 以及氧 (D)、钛 (E)、银 (F) 各元素的分布图
Fig.3 TEM images of 0.5 % $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ (A, B) and EDS mapping: all elements (C), O (D), Ti (E) and Ag (F), respectively

2.3 XPS 元素成分分析

为了研究样品中 Ag 的存在形式, 对不同 Ag 含量的样品进行了 XPS 表征。图 4 为样品的 $\text{Ti}2p$ 电子能谱。其中, 含 Ag 与不含 Ag 的样品的结合能均位于 458.8 和 464.6 eV, 对应的是 Ti^{4+} 的 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 、 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 的 2 个能级^[20-21]。而含 Ag 的样品与不含 Ag 的样品相比, 峰位并没有发生偏移, 说明 Ag 没有掺入

TiO_2 , 这一现象与 XRD 表征结果相吻合。

图 5 为 XPS 样品的 $\text{Ag}3d$ 电子能谱。由于 Ag 的含量较少, 曲线很不平滑, 信噪比较低, 背景噪声对于峰强和峰位的影响无法忽略或排除。根据 2 个峰的峰位 (367.4 ± 0.2)、(373.6 ± 0.2) eV 大致判断, Ag 的存在形式为 Ag_2O , 分别对应 Ag_2O 中的 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 和 $\text{Ag}3d_{3/2}$ ^[22]。

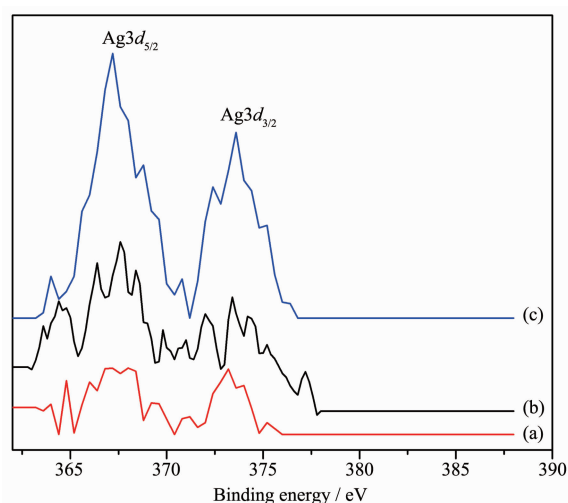


(a) 0-TiO₂, (b) 0.25%Ag₂O/TiO₂, (c) 0.5%Ag₂O/TiO₂,
(d) 1%Ag₂O/TiO₂

图 4 TiO₂ 和不同 Ag 含量 Ag₂O/TiO₂ 样品的 Ti2p 电子谱

Fig.4 XPS spectra for Ti2p core level of TiO₂ and Ag₂O/TiO₂ composites

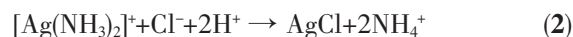
为了进一步验证样品中 Ag 的价态和存在形式,采用如下化学方法检验样品中 Ag 的存在形式。取 65 mg 0.5%Ag₂O/TiO₂ 样品,加入 16 mL 氨水(24%~28%),混合均匀,离心,取清液 4 mL。配置 20 mL 盐酸溶液(浓度 7.4%),向盐酸溶液中逐滴加入上述清液。在加入 2 mL 时可观察到在每次滴入的清液附近出现白色沉淀。当清液全部加入时,静置可观察到少量白色悬浮物,判断为 AgCl。由此推断样品中存在 Ag₂O,与氨水和盐酸发生如下反应(1~2)产生 AgCl 白色沉淀。



(a) 0.25%Ag₂O/TiO₂, (b) 0.5%Ag₂O/TiO₂, (c) 1%Ag₂O/TiO₂

图 5 不同 Ag 含量 Ag₂O/TiO₂ 样品的 Ag3d 电子谱

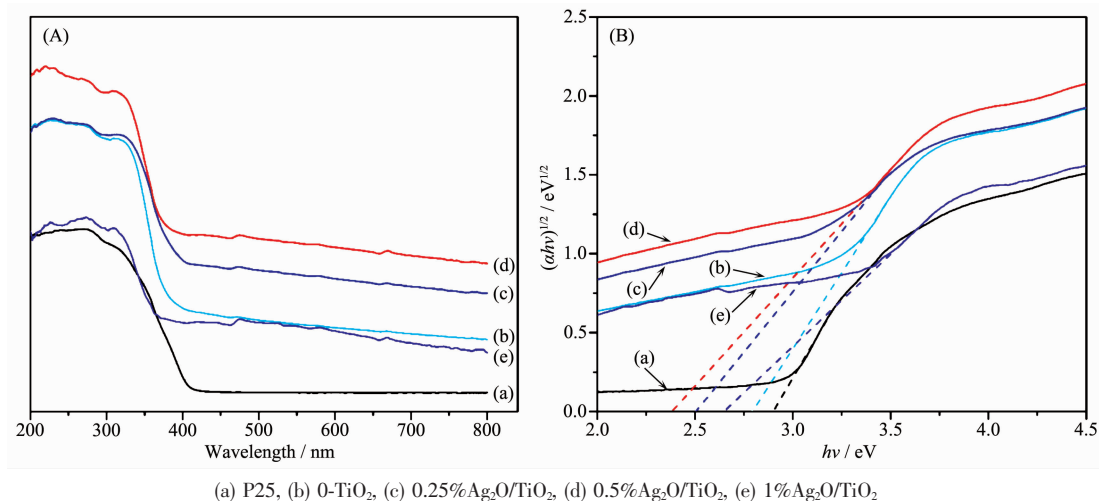
Fig.5 XPS spectra for Ag3d core level of Ag₂O/TiO₂ composites



另取 65 mg 经过 2 h 光催化制氢测试的样品,重复上述实验,观察到在加入 3 mL 清液后,在滴入的清液附近出现极少量的白色沉淀。当清液全部加入后静置,观察到液面上的白色沉淀的量远少于光催化实验前样品中观察到的量。初步推测出 Ag₂O/TiO₂ 参与光催化制氢后,部分 Ag₂O 发生反应而被消耗。

2.4 紫外-可见漫反射谱分析

图 6 (A) 给出了 P25、0-TiO₂ 与不同 Ag 含量的 TiO₂ 样品的紫外-可见漫反射吸收谱,从图中可以看出所有样品的光吸收均高于 P25,Ag 的引入提高



(a) P25, (b) 0-TiO₂, (c) 0.25%Ag₂O/TiO₂, (d) 0.5%Ag₂O/TiO₂, (e) 1%Ag₂O/TiO₂

图 6 P25、0-TiO₂ 以及不同 Ag 含量 Ag₂O/TiO₂ 样品的紫外-可见漫反射吸收谱(A)和对应的 Tauc 图 (B)

Fig.6 UV-Vis diffuse reflectance spectra (A) and corresponding Tauc plots (B) for P25, 0-TiO₂ and Ag₂O/TiO₂ composites

了样品在紫外-可见光区的光吸收性能,随着 Ag 含量的增加,光吸收增大,但样品 $1\%\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 的光吸收相比其他制备的样品有所下降。

由于锐钛矿 TiO_2 是间接带隙半导体^[16],光学吸收系数满足 Tauc 公式: $(\alpha h\nu)^{1/2}=A(h\nu-E_g)$ (A 是常数, E_g 是带隙),因此作出 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与光子能量 $h\nu$ 关系曲线图 6(B),由此估算带隙。相比 0-TiO_2 (带隙为 2.79 eV), 0.25% 、 0.5% 、 $1\%\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 样品的带隙分别减小至 2.50、2.38 与 2.65 eV,即样品 $0.5\%\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 带隙最小,且 3 个样品的带隙均小于 P25 的带隙(2.90 eV,本文实验测定值)。这种变化主要是由于样品中窄带隙 Ag_2O 的含量增加所致,此外样品中 C 元素的存在也会减小光催化剂的表观带隙^[17]。

2.5 光催化制氢活性

图 7 给出了各样品光催化制氢量曲线。由图 7(A)可见,引入 Ag 后,样品的光催化制氢速率较不含 Ag 的 TiO_2 的催化制氢速率有明显提高,其中 $0.5\%\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 样品的催化活性最好。当 Ag 含量过多或

过少时,样品的光催化活性都相对较低。

从图 7(B)中还可以发现,含 Ag 的 3 个样品的光催化制氢速率先经过 1~2 h 的迟滞后,出现明显提升,且放氢速率均加速增加。这一现象与 Jung 等^[23]利用 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 光催化分解水制氢的结果相似。其中以 $0.5\%\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 作催化剂时,单位质量样品的最大制氢速率为 $110.1\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$,而不含 Ag 的 TiO_2 光催化制氢速率是 $0.5\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$,故引入 Ag 之后,样品的光催化效率提高了 220 倍,为 P25 的 15 倍。

推测以上这些现象是由 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 异质结和表面 Ag 粒子的共同作用所引起。 Ag_2O 的价带和导带分别高于 TiO_2 的价带和导带^[23],能带匹配,电子向 TiO_2 移动而空穴向 Ag_2O 移动,增加了光生电子-空穴对的寿命(图 8(A))。同时,由于 Ag_2O 带隙较小,能够吸收 TiO_2 无法吸收的可见光,增加了入射光的利用率。这与上文提到的 Jung 等^[23]实验的原理也相似,区别是 Jung 等的实验中, Cu^{2+} 仅被还原为 Cu^+ ,

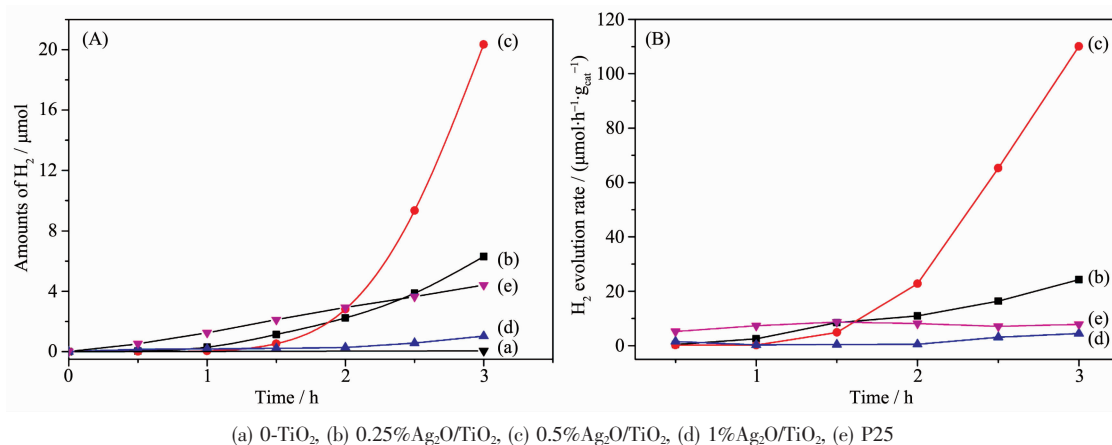


图 7 TiO_2 (a)、不同 Ag 含量 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 样品以及 P25 的光催化产氢量 (A) 和产氢速率 (B) 随时间变化关系图

Fig.7 H_2 evolution (A) and H_2 evolution rate (B) over TiO_2 , $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ composites and P25

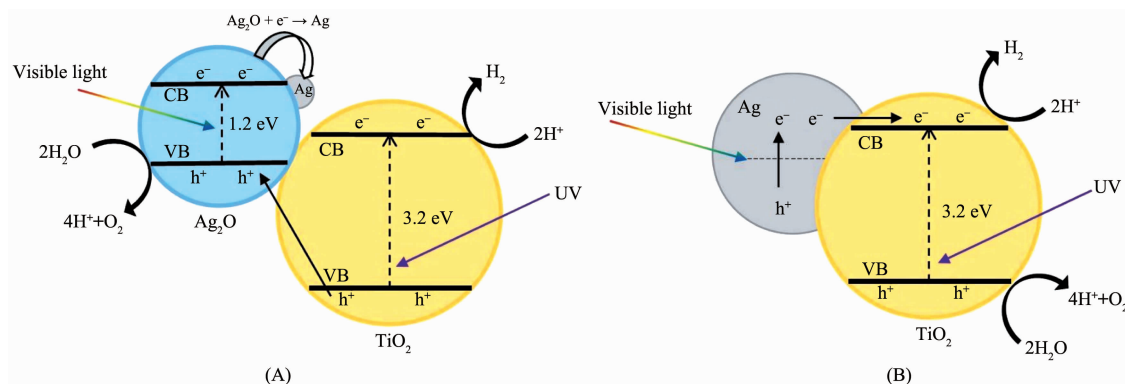


图 8 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ (A) 和 Ag/TiO_2 (B) 光催化机理示意图

Fig.8 Schematic diagrams of photocatalytic mechanism by $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ (A) and Ag/TiO_2 (B)

未得到 Cu^0 。

对于制氢速率加速增大的现象,这可能是由于在光催化反应初期 1h 内, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 仅以异质结形式存在(图 8(A)), 光生电子更易于先与 Ag_2O 反应, 将 Ag_2O 还原为 $\text{Ag}^{[12]}$ 。当还原过程进行到一定程度时, 表面 Ag 粒子的存在引起表面等离子体共振效应^[25-28], 即光子入射到 Ag 表面产生电子空穴对, 电子向 TiO_2 移动, 并与 H^+ 结合生成氢气(图 8(B)), 同时 Ag 的存在也促进光生电子-空穴的分离^[29], 使更多的光生电子还原溶液中的 H^+ 并生成氢气。光催化后样品的化学分析结果也为此推测提供了一定的证据。

由于过量的 Ag 粒子可以成为电子和空穴的复合中心^[30], 且根据 XRD 表征结果, 1% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 样品的晶粒稍大于 0.5% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 样品, 根据 UV-Vis DRS 表征结果, 样品 1% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 的带隙也相对较大, 故 1% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 样品的光催化活性有所降低。

3 结 论

采用新颖的火焰辅助热解方法一步制备了不同 Ag 含量的 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, 合成方法方便快捷。研究表明, 少量 Ag 的引入有助于提高 TiO_2 的光催化制氢性能。0.5% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 样品在紫外可见光下的光催化制氢速率最高, 相比不含 Ag 的样品, 制氢速率提高了 220 倍, 达到 $110.1 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 这是 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 异质结和 Ag 修饰 TiO_2 共同作用所致。同时, 以该方法制备的 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 在光催化制氢的初期, 氢气生成量很少, 而在光照数十分钟后, 开始明显产生氢气, 这是由于反应初期光生电子更易与 Ag_2O 发生还原反应生成 Ag , 通过对光催化反应前后的样品进行化学分析验证了推测的反应机理。

Acknowledgements: The authors thank Dr. MA Xiao-Qing for the help in experiments.

参考文献:

- [1] Hoffmann M, Choi W, Bahnemann D. *Chem. Rev.*, **1995**, **95** (1):69-96
- [2] Linsebigler A, Lu G, Yates J. *Chem. Rev.*, **1995**, **95** (3):735-758
- [3] Carp O, Huisman C, Reller A. *Prog. Solid State Chem.*, **2004**, **32**(1/2):33-177
- [4] Epifani M, Giannini C, Tapfer L, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, **83**(10):2385-2393
- [5] Chien S, Liou Y, Kuo M. *Synth. Met.*, **2005**, **152**(1):333-336
- [6] Huang L, Peng F, Wang H, et al. *Catal. Commun.*, **2009**, **10** (14):1839-1843
- [7] Zhou J, Zhang Y, Zhao X, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, **45**(10):3503-3511
- [8] Grandcolas M, Du K, Bosc F, et al. *Catal. Lett.*, **2008**, **123**(1/2):65-71
- [9] Binitha N, Yaakob Z, Reshmi M, et al. *Catal. Today*, **2009**, **147**:S76-S80
- [10] Lü X, Gao F, Yang Y, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, **55** (1):107-115
- [11] Cheng B, Le Y, Yu J. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **177**(1):971-977
- [12] Zhou W, Hong L, Wang J, et al. *ACS Appl. Mater. Interface*, **2010**, **2**(8):2385-2392
- [13] Wang Y, Liu L, Xu L, et al. *Nanoscale*, **2014**, **6**(12):6790-6797
- [14] Ma X, Chen Y, Li H, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2015**, **66**:51-58
- [15] Zhang X, Sun Y, Cui X, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, **37**(2):1356-1365
- [16] Reyes-Coronado D, Rodríguez-Gattorno G, Espinosa-Pesqueira M, et al. *Nanotechnology*, **2008**, **19**(14):145605(10 pages)
- [17] Li H, Ma X Q, Cui X L. *Mater. Res. Express*, **2014**, **1**(2):025502
- [18] Li H, Zhang X Y, Cui X L. *Int. J. Photoenergy*, **2014**, **2014**:414281(9 pages)
- [19] CHEN Xi(陈希), LI Hui(李绘), SUN Tong(孙通), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2013**, **34**(12):2855-2860
- [20] Wang R, Sakai N, Fujishima A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**(12):2188-2194
- [21] Takeuchi M, Onozaki Y, Matsumura Y, et al. *Nucl. Instrum. Methods B*, **2003**, **206**(1):259-263
- [22] Hammond J, Gaarenstroom S, Winograd N. *Anal. Chem.*, **1975**, **47**(13):2193-2199
- [23] Yu W, Liu X, Chu H, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2015**, **407**:25-31
- [24] Priya R, Baiju K, Shukla S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(15):6243-6255
- [25] Xu Y, Schoonen M. *Am. Mineral.*, **2000**, **85**(3/4):543-556
- [26] Logar M, Jancar B, Sturm S, et al. *Langmuir*, **2010**, **26**(14):12215-12224
- [27] Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(5):1676-1680
- [28] Christopher P, Ingram D, Linic S. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(19):9173-9177
- [29] Yoshiteru M, Yoji M, Tatsuya S, et al. *Ultrason. Sonochem.*, **2007**, **14**(3):387-392
- [30] Li Y, Lu G, Li S. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, **214**(2):179-185