

SiO₂ 负载氮掺杂 TiO₂ 可见光响应光催化剂的制备及性能

陈孝云^{*,1} 陆东芳² 张淑惠¹ 黄碧珠¹

(¹ 福建农林大学材料工程学院, 福州 350002)

(² 福建农林大学园林学院, 福州 350002)

摘要: 以四氯化钛为钛源, 尿素为氮源, 采用液相水解-沉淀法制得 SiO₂ 负载 N 掺杂 TiO₂ 可见光响应 TiO_{2-x}N_y/SiO₂ 光催化剂 (TSN)。以苯酚为模型物, 考察了 TSN 在可见光区、紫外光区及太阳光下的光催化活性, 以及催化剂的使用寿命、分离性能。采用 XPS、FTIR、UV-Vis DRS、XRD、TEM 和低温氮物理吸附等对催化剂的结构进行表征。结果表明, N 以阴离子形式进入 TiO₂ 体相并置换晶格中的 O, 适量 N 掺杂的 TSN 在紫外光区、可见光区及太阳光下均表现出较高的活性。SiO₂ 与 TiO₂ 界面间有 Ti-O-Si 键形成, 结合牢固。N 掺杂在 TiO₂ 表面生成 Ti-O-N 键, 形成新的能级结构, 使催化剂的吸收红移至 450~500 nm, 诱发 TiO₂ 可见光催化活性。SiO₂ 负载可减小 TiO₂ 颗粒平均尺寸, 增加催化剂比表面积; 同时 SiO₂ 负载还可改善催化剂的分离性能, 提高催化剂使用寿命。

关键词: 二氧化钛; 二氧化硅; 氮掺杂; 可见光; 光催化

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0307-07

Preparation and Properties of SiO₂ Supported Nitrogen-Doped Visible-Light Response TiO_{2-x}N_y/SiO₂ Photocatalysts

CHEN Xiao-Yun^{*,1} LU Dong-Fang² ZHANG Shu-Hui¹ HUANG Bi-Zhu¹

(¹ College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

(² College of Landscape Architecture, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts supported on SiO₂ (TSN) with Visible-light response were prepared by a hydrolysis-precipitation method. The photocatalytic activity of the title catalyst was investigated using the photocatalytic degradation of phenol as a model reaction. The separability of TSN was determined by gravity sedimentation. The catalyst was characterized by XPS, FTIR, UV-Vis DRS, XRD, TEM and N₂ adsorption isotherm. The results show that the anion N is incorporated into TiO₂ lattice and substitutes part of O. TSN with suitable N-doping exhibits high activity under ultraviolet light, artificial visible light and solar irradiation. TSN exhibits better decantability and less deactivation. Doping of N can form a new bond of Ti-O-N resulting in a new band gap above the valence band of TiO₂ to extend the adsorption edge to 450~500 nm. Also, SiO₂ is beneficial to the higher dispersion and larger surface area of TSN.

Key words: TiO₂; SiO₂; nitrogen-doped; visible light; photocatalysis

环境污染控制与治理是 21 世纪面临和亟待解决的重大问题。近年来利用 TiO₂ 光催化氧化技术解

决日益严重的水、空气、土壤等环境污染问题的研究发展非常迅速^[1-5], 但从应用角度看, 目前还存在

收稿日期: 2011-09-01。收修改稿日期: 2011-10-18。

国家自然科学基金(No.31000269), 福建省高等学校杰出青年科研人才培养计划(No.JA11072), 福建省教育厅基金(No.JA00121)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fjchenxy@126.com, Tel: 13178389782

问题:TiO₂光催化剂光谱响应范围<387 nm,对太阳能利用率低^[6-8];以电驱动的紫外光源其电光转换效率低于25%,而大部分电能转化为热能移出反应体系未被利用,反应系统总能量利用率低^[9];常规TiO₂光催化剂的量子效率低^[10];光催化剂吸附性能较差,活性偏低^[5-8];光催化剂粉末较难分离^[7-10];光催化剂易中毒而失活^[9,11]等。这些问题大大限制了TiO₂光催化氧化技术实际应用。

近年来人们研究发现N掺杂在提高TiO₂可见光响应能力方面表现出较好的效果^[5-9,12],但因直接采用TiO₂进行掺氮所制备的可见光响应TiO₂在催化剂的活性、分离性能、使用寿命等方面还不甚理想^[13-16]。一些研究学者将TiO₂与吸附剂SiO₂、Al₂O₃、活性炭等结合,通过吸附剂所提供的高浓度环境来提高TiO₂光催化降解有机及无机污染物的速率表现出良好的效果^[17-20];而且吸附剂的存在还可改善TiO₂分离性能,抑制TiO₂失活提高使用寿命^[18-19];抑制TiO₂晶粒生长,提高相转变温度^[21-23]。

本工作将SiO₂优良的吸附性能与氮掺杂TiO₂的可见光响应性能有效结合,以期制备一种宽光谱响应范围、易分离、不易失活的高效光催化剂。

1 实验部分

1.1 光催化剂制备

在恒温水浴(25℃)和强烈搅拌的条件下,将10 mL的TiCl₄缓慢滴加到200 mL蒸馏水和0.5 g SiO₂ ($S_{\text{BET}}=850 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的混合溶液中,反应30 min后升温至80℃,并保持30 min,再以浓NH₃·H₂O调节溶液pH=7,继续反应30 min。将固相产物于室温下陈化10 h,然后用蒸馏水洗涤至无Cl⁻检出(滴加0.1 mol·L⁻¹的AgNO₃无白色沉淀产生),再用乙醇洗2次,加入一定量的尿素(Ur)(控制 $n_{\text{T}}/n_{\text{Ur}}=1:0.2, 1:0.5, 1:1.0$)和乙醇,并在搅拌下反应2 h,室温下陈化10 h,85℃真空干燥,研磨后移入管式石英反应器中,以10℃·min⁻¹的升温速率升温至指定温度并恒温焙烧2 h,制得浅黄色的TSN光催化剂。对照试样TiO₂/SiO₂在相同条件下不加Ur制得(标记为TS),对照试样TiO_{2-x}N_y(标记为TN)的制备方法同TSN,对照试样P-25 TiO₂催化剂为德国Degussa公司生产(标记为P-25)。

1.2 光催化剂表征

利用美国物理电子公司生产的PHI5700型光电子能谱仪测试TSN的表面组成、化学态及元素含

量,X射线源采用Al K α ($h\nu=1486.6 \text{ eV}$)射线,采用污染碳C1s($E_{\text{a}}=284.62 \text{ eV}$)作能量校正。利用日本理学D/max-r B型X射线衍射仪分析TiO₂粉体晶型结构。测定条件为:室温Cu K α 射线,经K α_2 剥离处理($\lambda=0.154056 \text{ nm}$),靶电压45 kV,靶电流40 mA,扫描范围($2\theta=10^\circ\sim90^\circ$),步长0.02;根据Scherrer公式 $D_{\text{hkl}}=0.89\lambda/(\beta_{\text{hkl}} \cdot \cos\theta_{\text{hkl}})$ 计算晶粒平均尺寸。利用美国尼力高公司生产的Nicolet-380型傅立叶变换红外光谱仪研究TSN界面变化情况,采用KBr压片法。利用荷兰飞利浦公司生产的TECANAI 10高分辨透射电子显微镜观察TSN光催化剂粒子形貌(工作电压100 kV),制样方法为:将少量样品溶于乙醇,采用浸涂法将样品涂覆到碳膜铜网上。利用紫外-可见漫反射光谱(DRS)分析TSN光催化剂的能带结构以及对光的吸收性能,DRS测试在装有积分球的TU-1901型紫外可见光谱仪上进行,以BaSO₄做参比。利用北京彼奥德公司生产的SSA4300孔隙及比表面积分析仪,以液氮为吸附介质,77.4 K时测试不同压力下的吸附体积,样品测试前在200℃下脱气2 h,按照BET方程计算TSN光催化剂比表面积(S_{BET})。

1.3 光催化活性测试

光催化反应在自制石英/玻璃夹套式反应器(250 mL)中进行^[24],石英/玻璃管内置8 W低压汞灯($\lambda_{\text{ML}}=365 \text{ nm}$)为紫外光源或350 W球型氙灯($\lambda_{\text{ML}}=500 \text{ nm}$,以玻璃滤光管滤去 $\lambda_{\text{ML}}<400 \text{ nm}$ 的光)为可见光光源,向反应器外层夹套通入冷却水以使反应温度维持在(25±1)℃,反应器外层以铝箔包覆,以避免其它光干扰。在光催化反应前避光磁力搅拌30 min,以使浓度为0.05 g·L⁻¹的苯酚水溶液在催化剂表面达到吸附平衡,并以80 mL·min⁻¹速率通入空气,起搅拌和补充溶解氧作用,催化剂用量为1.0 g·L⁻¹。每20 min取样5 mL,离心分离,取上层清液以TU-1901紫外-可见分光光度计于270 nm处测量吸光度,根据郎伯-比尔定律计算苯酚浓度。

太阳光活性测试:称0.1 g催化剂倒入直径为15 cm的平皿,加0.05 g·L⁻¹的苯酚溶液100 mL,在磁力搅拌下吸附30 min,然后用保鲜膜封住平皿口,放在太阳光下照射。日期2011年7月23日,时间9:30—16:00,温度27~36℃。

光催化剂使用寿命测试与活性测试方法相同,催化剂反应140 min后离心分离,然后直接加入到反应器中,循环进行光催化活性实验;分离性能的

测试采用重力沉降法^[19]。

2 结果与讨论

2.1 XPS 分析

图 1 为在 500 °C 下焙烧制得 TSN 样品的 XPS 谱图。图 1(a) 中出现了 Ti2p_{1/2}、Ti2p_{3/2}、Ti2s、Ti3s、Ti3p、O1s、N1s、Si2p 和 Cl1s 谱峰。其中 1113.3 eV 和 982.5 eV 的谱峰分别为 Ti 和 O 的俄歇电子峰;结合图 1(b),可知掺 N 后样品在 396.2 eV 出现一个新的 N1s 峰,401.8 eV 为催化剂表面吸附 N₂ 的 N1s 峰^[9,14],

由此可见 N 原子通过化学键与 TiO₂ 相结合。Asahi 等^[9]将 396 eV 的 XPS 峰归属为掺进晶格的原子 N;将 400 eV 和 402 eV 处的 XPS 峰归属为吸附的分子 N₂,并指出可见光活性与原子 N 有关,即由于 N2p 轨道和 O2p 轨道发生杂化,使 TiO₂ 禁带宽度减小,因而能被可见光激发。表 1 为不同 N 掺杂量的 TSN 光催化剂 XPS 元素分析结果,从表 1 可以看出,各样品中 Ti 含量基本相同,随着 N 掺杂量的增加,TiO₂ 晶格中 O 含量减少,O/Ti 比下降。由此表明,晶格中 O 被 N 取代,其掺杂方式是置换晶格中 O。

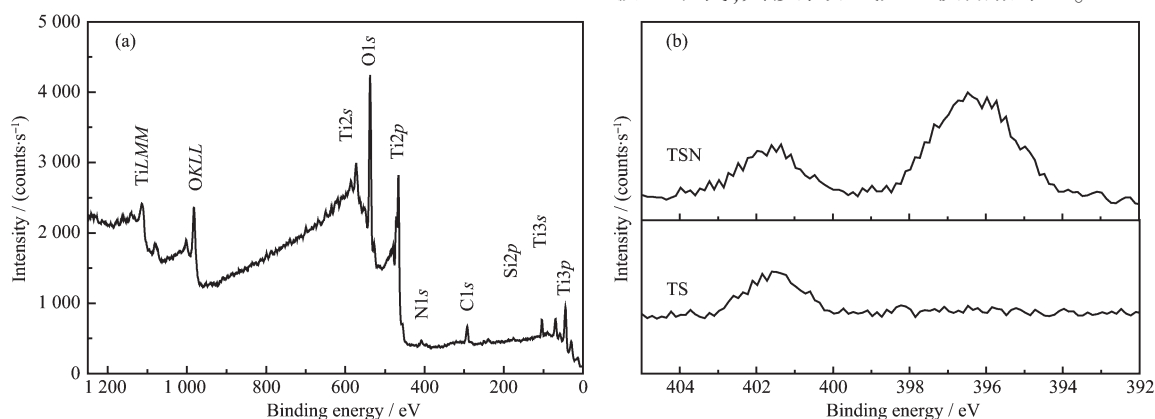


图 1 TSN 和 N1s 的 XPS 谱图

Fig.1 XPS spectra of (a) TSN and (b) N1s

表 1 不同 N 掺杂量的 TSN 光催化剂 XPS 元素分析结果

Table 1 XPS element analysis results for TSN with different N-doping contents

Sample ($n_{\text{N}}:n_{\text{Ti}}$)	Ti / %	O / %	N / %	$m_{\text{O}}:m_{\text{N}}$
TiO ₂	28.13	71.87	0.00	2.555:1
TSN(1:0.2)	28.16	71.35	0.49	2.534:1
TSN(1:0.5)	28.14	70.98	0.88	2.522:1
TSN(1:1.0)	28.16	70.48	1.35	2.503:1

2.2 FTIR 分析

图 2 为光催化剂的 FTIR 分析结果,谱图中主要在 3441、1627、1123、1058、950 和 630 cm⁻¹ 处出现六个吸收带。其中 3441 和 1627 cm⁻¹ 分别为表面吸附的水分子或 TiO₂ 催化剂表面 O-H 伸缩和弯曲振动峰,N 掺杂引起吸附水或催化剂表面羟基的伸缩振动特征吸收峰加强及变宽,可归因于掺杂 N 与 H 的相互作用;而表面羟基是光生空穴的捕获剂,捕获光生空穴后可生成活性物种·OH 自由基,·OH 在吸附相和溶液相中都易引发物质的氧化反应,从而提高光催化氧化效率^[26]。1123 cm⁻¹ 为 Si-O-Si 键的吸收峰^[27];950 cm⁻¹ 为 Ti-O-Si 伸缩振动峰^[28-29],而 Ti-O-Si 键的生成使 TiO₂ 与 SiO₂ 结合比较牢固;630 cm⁻¹ 为 Ti-O 伸缩振动峰,N 掺杂后 Ti-O 伸缩振动

特征峰向低波数移动,同时在 1055 cm⁻¹ 出现 Ti-O-N 键的吸收峰^[12,28],由此也进一步证明了 XPS 结果,N 掺杂后 TiO₂ 中的部分 O 被取代,形成晶格缺陷。

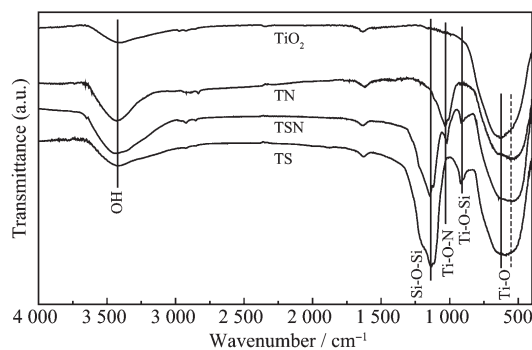


图 2 光催化剂的 FTIR 谱

Fig.2 FTIR spectra of catalysts

2.3 UV-Vis DRS 分析

图 3(a)为不同掺 N 量 TSN 光催化剂的 UV-Vis DRS 谱。从图可以看出,N 掺杂可以提高催化剂的可见光吸收性能,TSN 光催化剂在可见光区域的反射明显减弱,使参与光催化反应的光子数量增加。由 DRS 曲线的拐点可以看出,TSN 光催化剂的光吸收阈值发生改变:首先是在 387 nm 处锐钛矿相 TiO_2 的特征吸收阈值发生蓝移,其原因可能是体相 TiO_2 中存在 Ti-O-N 化学键作用,导致在载流子由 TiO_2 价带向导带激发的过程中产生了附加势垒,电子激发所需能量增大^[28]。第二、在 450~550 nm 处因 N 掺杂而产生第二个拐点,且随 N 掺杂的增加第二

拐点光吸收阈值向长波移动量增加,但掺 N 后催化剂在紫外光区的吸收未发生改变。第二拐点的出现表明 TiO_2 中出现新的能级结构,即 N 部分取代 O 后,N 原子的 2p 轨道与 O 原子的 2p 轨道形成了新的杂化轨道^[12-13],使 TiO_2 晶格发生微变,形成一个禁带宽度较小的新能级,而新能级在 $\lambda \geq 387$ nm 的光照射下就能发生电子跃迁。从 DRS 的一阶求导图(图 3(b))可求出各条件下制备的 TSN 光吸收阈值,依据 Khan 报道的方法^[30]计算出禁带宽度如表 2 所示。从表中可以看出,随着掺 N 量的增加,第二能级的禁带宽度逐渐减小。

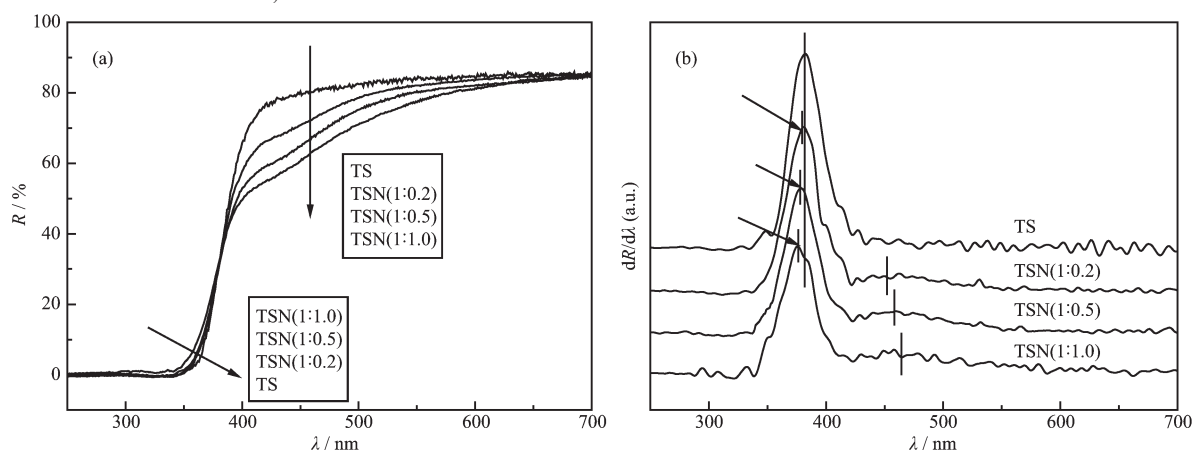


图 3 TSN 光催化剂的漫反射光谱(a)和漫反射光谱的一阶求导图(b)

Fig.3 UV-Vis Diffuse reflectance spectra (a) and the first derivative of diffuse reflectance spectra (b) for TSN

表 2 TSN 光催化剂的活性及物理性质

Table 2 Characteristics and photocatalytic activities of TSN catalysts

Sample	Crystalline size / nm	$S_{\text{TSN}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	ΔS^*	1st Adsorption Edge $\lambda_{\text{Imax}} / \text{nm}$	1st $E_{\text{Band Gap}} / \text{eV}$	2nd Adsorption Edge $\lambda_{2\text{max}} / \text{nm}$	2nd $E_{\text{Band Gap}} / \text{eV}$
TiO_2	15.5	44	0	382.0	3.25	—	—
TN	14.3	49	0	380.6	3.26	487.5	2.54
TS	13.0	146	54	381.5	3.25	—	—
TSN(1:0.2)	13.0	151	59	379.4	3.27	453.6	2.73
TSN(1:0.5)	12.8	156	64	378.1	3.28	463.1	2.68
TSN(1:1.0)	12.9	154	61	376.1	3.30	471.7	2.63

Note: $\Delta S = S_{\text{TSN}} - 6\% \times S_{\text{Si}} - 94\% \times S_{\text{Ti}}$, S_{TSN} is TSN BET surface area, S_{Si} is BET surface area for SiO_2 ; S_{Ti} is BET surface area for TiO_2 .

2.4 XRD 及比表面积分析

图 4 为 500 °C 下焙烧制得不同 N 掺杂量的 TSN 催化剂的 XRD 图,由图可知,所制的 TSN 光催化剂均为锐钛矿相,且未出现 TiN 的衍射峰。这可能是因为 N 含量较低或者 TSN 催化剂中未形成较大的 TiN 团簇;同时也未出现因 N 掺杂而引起锐钛矿 TiO_2 特征峰移动现象,由此表明 N 掺杂未改变

锐钛矿相 TiO_2 的晶相结构。根据衍射峰积分峰宽,采用 Scherrer 公式计算出各催化剂中 TiO_2 平均晶粒尺寸见表 2。由表可知,掺 N 量对平均晶粒尺寸影响不大。对照 TiO_2 掺 N 结果,发现 SiO_2 负载制备的掺氮 TiO_2 平均晶粒尺寸较小。这可能是 TiO_2 晶型转变过程中受 SiO_2 与 TiO_2 间存在 Ti-O-Si 键作用有关,因不同原子间的相互作用使锐钛矿相 TiO_2 晶

型生长起到了抑制作用。而较小的粒径有利于光生载流子迅速扩散到半导体表面参与光催化反应,降低载流子的复合率,提高光催化反应量子效率。

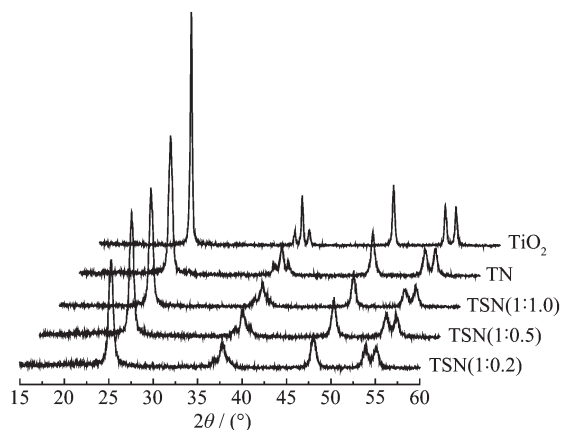


图 4 TSN 光催化剂的 XRD 图
Fig.4 XRD patterns for TSN catalysts

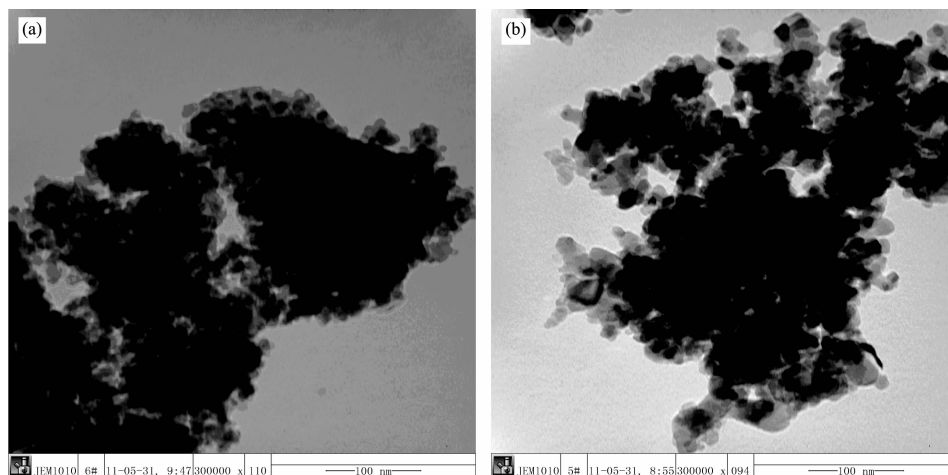


图 5 TSN 和 TN 光催化剂的 TEM 图
Fig.5 TEM images of (a) TSN and (b) TN catalysts

2.6 光催化剂活性

图 6(a)为催化剂的可见光活性测试结果。从图可以看出,N 掺杂后 TiO₂/SiO₂ 的可见光催化活性显著提高,且随着掺 N 量的增加 TSN 催化活性逐渐提高,当 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Si}}=1:0.5$ 时活性最高,此时 TSN 可在 140 min 内实现对苯酚完全去除,而相同条件下 TN、TS、TiO₂ 和 P-25 在 140 min 内对苯酚去除率为 84.8%、24.2%、21.2%和 16.5%。结合 UV-Vis DRS 实验可知,第二吸收阈值向长波方向移动并不能保证催化剂的可见光活性增强,而是存在一个最佳值。其原因可能是^[12],N 掺杂后新形成的能级与体相 TiO₂ 形成复合半导体结构,两者价带电势差可使 TiO₂ 价带光生空穴向新形成能级迁移,从而有效降

多相催化反应在催化剂表面进行,因此反应物在催化剂表面的浓度或覆盖度制约着反应速率。由表 2 的比表面积测定结果,可知 TSN($156 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)比表面积大约是 TN($49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的 3 倍。由 $\Delta S = S_{\text{TSN}} - 6\% \times S_{\text{Si}} - 94\% \times S_{\text{Ti}}$ 计算结果,可以看出 SiO₂ 负载后 TiO₂ 的比表面积有较大幅度的提高。表面积大小是决定催化反应基质吸附量的重要因素,在晶格缺陷等其他因素相同时,表面积大则吸附量大,有利于光催化反应在表面上进行。

2.5 TEM 分析

图 5 为 TSN 和 TN 光催化剂的 TEM 照片,从图中可以看出:TSN 颗粒大小分布较均匀,颗粒较小直径在(9~18 nm);TN 颗粒大小分布不均匀,颗粒较大直径在(15~30 nm)。由此可见 SiO₂ 负载可以改善 TN 颗粒分布,减小 TN 粒子团聚体尺寸。而较小的粒度对光催化剂活性起到促进作用。

低光生电子-空穴复合几率,进而提高催化剂活性;当 N 掺杂量增加时,新形成的能级向上移动,禁带宽度减小,从而使跃迁到导带上的电子容易与新能级上的空穴复合,即 N 掺杂量过大时新形成能级成为电子-空穴的复合中心,从而使催化剂活性降低。从图 6(b)催化剂紫外光活性测试结果表明,采用本方法制备的适宜 N 掺杂的 TSN 催化剂不仅在可见光区保持较高活性,其紫外光区活性亦高于 TN、TS、TiO₂ 和 P-25。对于 TSN 可在 120 min 内实现对苯酚完全去除,而相同条件下 TN、TS、TiO₂ 和 P-25 对苯酚完全去除率分别为 89.2%、86.9%、82.6%和 91.45%。从图 7 太阳光活性实验可以看出,N 掺杂后 TiO₂ 光催化剂的活性显著提高,掺 N 催化剂在

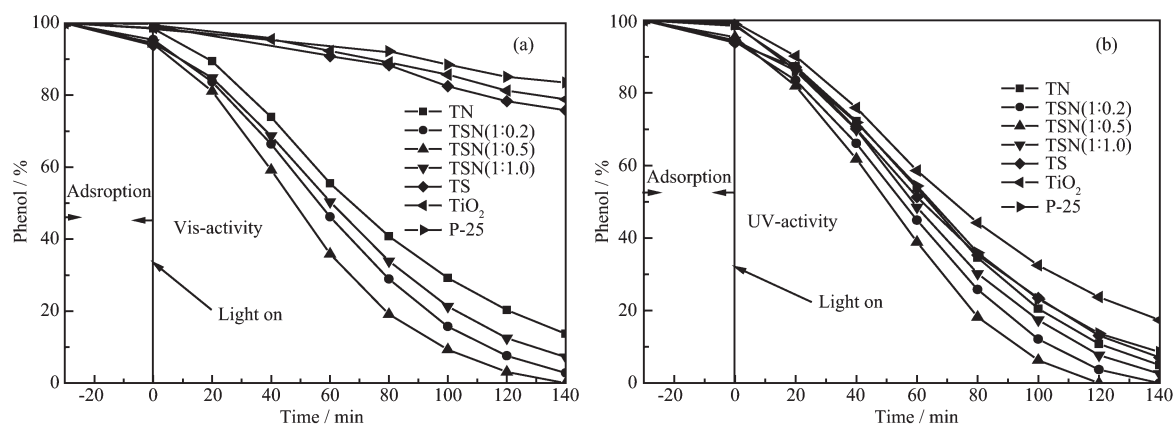


图 6 不同掺杂 N 量 TSN 的光催化活性

Fig.6 Photocatalytic activity of TSN with different N-dopings (a) Visible light; (b) UV light

测试时间内几乎能实现对苯酚完全去除,而未掺 N 的 TS、 TiO_2 和 P-25 对苯酚的去除率在 40% 以下。

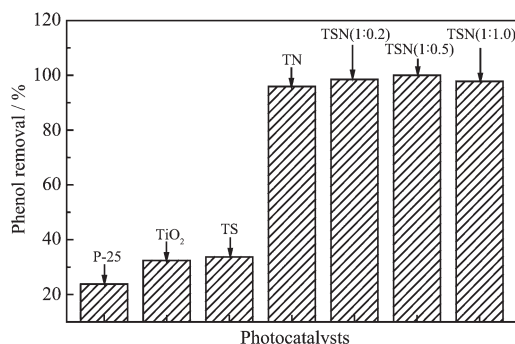


图 7 太阳光下 TSN 的光催化活性

Fig.7 Photocatalytic activity of TSN with different N-dopings under solar light

图 8 为催化剂重复使用实验结果,在相同的使用次数内 TSN 催化活性明显高于 TN。循环使用 6 次后 TSN 对苯酚的降解率为 70%,而相同条件下 TN 对苯酚的降解率仅为 15%。由此可见, SiO_2 负载

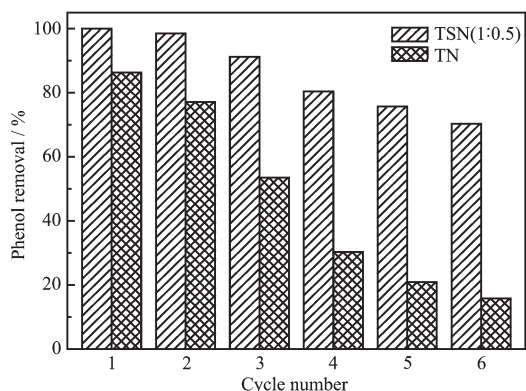


图 8 TSN 光催化活性重复使用寿命

Fig.8 Effect of run times on the phenol degradation over TSN catalysts

有效抑制了催化剂失活,提高了催化剂使用寿命。

催化剂分离性能实验表明:TSN 催化剂的分离性能远好于未负载 SiO_2 的 TiO_2 ,TSN 在 1 h 内完全沉降分离,未负载 SiO_2 的 TN 需 3 h,而 P-25 经过 72 h 还未见明显的分层现象。

由此表明,采用 SiO_2 负载制备的 N 掺杂 TiO_2 催化剂,不仅有利于拓展 TiO_2 的光响应范围,提高催化剂紫外光区及可见光区活性;同时还可以改善催化剂分离性能;提高催化剂使用寿命。

3 结 论

将 SiO_2 的优良吸附性能与 N 掺杂 TiO_2 的可见光响应性能有效结合,采用液相水解-沉淀法制得 SiO_2 负载 N 掺杂 TiO_2 可见光响应 TSN 光催化剂。结果表明,N 以阴离子形式进入 TiO_2 体相并置换晶格中的 O,适量 N 掺杂的 TSN 在紫外光区、可见光区及太阳光下均表现出较高的活性。 TiO_2 与 SiO_2 界面间有 Ti-O-Si 键形成,结合牢固;N 掺杂在 TiO_2 表面生成 Ti-O-N 键,形成新的能级结构,使催化剂的吸收红移至 450~500 nm,诱发 TiO_2 可见光催化活性。 SiO_2 负载可减小 TiO_2 平均晶粒尺寸,增加催化剂比表面积;同时 SiO_2 负载还可改善催化剂的分离性能,提高催化剂使用寿命。

参考文献:

- [1] Zheng W J, Liu X D, Yan Z Y, et al. *ACS Nano*, **2009**,**3**(1): 115-122
- [2] Paramasivam I, Macak J M, Selvam T, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**,**54**(2):643-648
- [3] Choi E H, Hong S I, Moon D J. *Catal. Lett.*, **2008**,**123**(1/2):

- 84-89
- [4] Zhang Z Z, Wang X X, Long J L, et al. *J. Catal.*, **2010**,**276** (2):201-214
- [5] Cho K C, Hwang K C, Sano T, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**,**161**(2/3):155-161
- [6] Putta T, Lu M C, Anotai J. *J. Environ. Manage.*, **2011**,**92**(9): 2272-2276
- [7] Hu S Z, Wang A J, Li X, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2010**, **71**(3):156-162
- [8] Kim S H, Lee S K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2009**, **203**(2/3):145-150
- [9] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293** (5528):269-271
- [10] Burda C, Lou Y B, Chen X B, et al. *Nano Lett.*, **2003**,**3**(8): 1049-1051
- [11] Sato S, Nakamura R, Abe S. *Appl. Catal. A*, **2005**,**284**(1/2): 131-137
- [12] LIU Shou-Xin(刘守新), CHEN Xiao-Yun(陈孝云), CHEN Xi(陈曦), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2006**,**27**(8): 697-702
- [13] Sato S. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**,**123**(1/2):126-128
- [14] Saha N C, Tompkins H G. *J. Appl. Phys.*, **1992**,**72**(7):3072-3079
- [15] CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LIU Shou-Xin(刘守新), ZHANG Xian-Quan(张显权). *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2008**,**23**(3):464-470
- [16] Hou Y D, Wang X C, Wu L, et al. *Chemosphere*, **2008**,**72**: 414-421
- [17] Torimoto T, Okawal Y J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**,**103**(1/2):153-157
- [18] Ao C H, Lee S C. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**,**44**(3):191-205
- [19] CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LIU Shou-Xin(刘守新), CHEN Xi(陈曦), et al. *Acta Phys. Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(5):517-522
- [20] Lee D K, Kim S C, Cho I C, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2004**,**34**(1/2/3):59-66
- [21] LI You-Ji(李佑稷), LI Xiao-Dong(李效东), LI Jun-Wen(李君文), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**,**20** (2):291-298
- [22] Tryba B, Morawski A W, Inagaki M. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**,**46**(1):203-208
- [23] CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LIU Shou-Xin(刘守新), CHEN Xi(陈曦), et al. *Chin. J. Appl. Chem.(Yingyong Huanxue)*, **2006**,**23**(11):1218-1222
- [24] Benesi H A. *J. Phys. Chem.*, **1957**,**61**:970-
- [25] Liu S X, Chen X Y, Chen X. *Chin. Chem. Lett.*, **2006**,**17**(4): 529-532
- [26] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**:69-96
- [27] LIU Ya-Qin(刘亚琴), XU Yao(徐耀), LI Zhi-Jie(李志杰), et al. *Acta Chimica Sinca(Huaxue Xuebao)*, **2006**,**64**(6):453-457
- [28] HUANG Lan-Huan(黄浪欢), CHEN Cai-Xuan(陈彩选), LIU Ying-Liang(刘应亮), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2006**,**27**(12):1101-1106
- [29] Zhang X, Zhang F, Chan K Y. *Appl. Catal. A: General*, **2005**,**284**:193-198
- [30] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingter J W B. *Science*, **2002**, **279**(27):2243-2249