

TiO₂/Mo-TiO₂的制备、表征和光催化活性

刘兴平, 蒋荣英, 柳 松

华南理工大学应用化学系, 广东广州 510640

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了掺 Mo 的 TiO₂ 粉末, 再由其制得 TiO₂/Mo-TiO₂ 复合物光催化剂. 使用 X 射线光电子能谱、X 射线衍射、透射电镜、N₂ 吸附-脱附、紫外-可见漫反射光谱和荧光光谱等手段对催化剂进行了表征. 在紫外光照射下, 以甲基橙溶液降解为探针反应, 研究了 Mo 掺杂量对样品光催化活性的影响. 结果表明, Mo-TiO₂ 催化剂的活性不如纯 TiO₂, 这是因为 Mo 离子促进了光生载流子的复合; 而带有 n-n 异质结半导体结构的 TiO₂/Mo-TiO₂ 复合催化剂具有比纯 TiO₂ 和 Mo-TiO₂ 催化剂更高的光催化活性. 当 Mo 掺杂摩尔分数为 2%, TiO₂:Mo-TiO₂ 质量比为 10:1 时, 活性是纯 TiO₂ 的 1.57 倍.

关键词: 溶胶凝胶法; 二氧化钛; 光催化; 钼; 复合催化剂; n-n 结

中图分类号: O643/X7

文献标识码: A

Preparation, Characterization, and Photocatalytic Activity of TiO₂/Mo-TiO₂

LIU Xingping, JIANG Rongying, LIU Song*

Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China

Abstract: Mo-doped TiO₂ photocatalysts (Mo-TiO₂) were prepared by the traditional sol-gel method using (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O and tetrabutyl titanate (Ti(OC₄H₉)₄) as the raw materials. TiO₂/Mo-TiO₂ composite photocatalysts were prepared by mixing TiO₂ sol with sol-gel derived Mo-TiO₂ powder followed by drying and calcination. The samples were used as catalysts for methyl orange photodegradation in aqueous suspension under UV irradiation, which was used as a probe reaction. X-ray diffraction patterns showed that particles were in the form of anatase and there was no change in crystal structure except a slight variation in crystallite size. The photocatalytic activity of the Mo-TiO₂ photocatalysts was lower than that of undoped TiO₂, and the photodegradation rate decreased with an increase in the level of molybdenum doped (on TiO₂). The reduced activity can be explained by the fact that dopants act more as recombination centers than as trap sites for charge transfer at the interface, especially for the samples with higher molybdenum ion dopant concentration. The TiO₂/Mo-TiO₂ composite photocatalysts have the n-n heterojunction and have a higher photocatalytic destruction rate than the Mo-TiO₂ photocatalysts and undoped TiO₂, which is mainly ascribed to the electrostatic-field-driven electron-hole separation in the TiO₂/Mo-TiO₂ composite photocatalysts. The best TiO₂/Mo-TiO₂ composite with TiO₂:2mol% Mo-TiO₂ mass ratio of 10:1 shows 1.57 times the photocatalytic activity of undoped TiO₂.

Key words: sol-gel method; titania; photocatalysis; molybdenum; composite photocatalyst; n-n heterojunction

纳米 TiO₂ 作为一种光催化剂, 具有安全、稳定性好、催化活性高和无毒等优点, 因而用于环境保护领域^[1~3], 但其光催化反应的量子效率低, 制约了其大规模的应用. 因此, 人们采用多种改性技术来提高 TiO₂ 光催化活性, 如贵金属沉积、表面光敏化或离子掺杂等. 也可将 TiO₂ 与另一半导体材料 (SC) 复合起来制成复合物 TiO₂/SC 以提高活性. 由于在 TiO₂ 与 SC 的界面上形成异质结, 因而 TiO₂/SC 的

活性往往要高于纯 TiO₂^[4~13]. 已见诸报道的 TiO₂ 复合物体系主要有: TiO₂/CdS^[4], TiO₂/ZnO^[5], TiO₂/NiO^[6], TiO₂/Cu₂O^[7], TiO₂/Bi₂O₃^[8], TiO₂/SnO₂^[9], TiO₂/WO₃^[10], TiO₂/LaVO₄^[11], TiO₂/InVO₄^[12] 和 TiO₂/BDD^[13] 等.

我们曾制备了 TiO₂/Fe-TiO₂ 和 TiO₂/V-TiO₂ 粉末, 发现它们具有较高的光催化活性^[14,15]. Mo⁶⁺ 离子以其独特的电子构型和与 Ti⁴⁺ 相匹配的离子半径

收稿日期: 2010-04-29.

联系人: 柳 松. Tel/Fax: (020)87112906; E-mail: chslu@scut.edu.cn

而备受关注^[16]. 人们采用浸渍法^[17]、共沉淀法^[18]、溶胶凝胶法^[19]或胶体水解法^[20]等制备了 Mo-TiO₂, 并考察了其光催化活性, 但对掺 Mo 的作用认识不一. 本文制备并表征了 TiO₂/Mo-TiO₂ 复合催化剂, 考察了它的光催化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 纯 TiO₂ 溶胶的制备

量取 17 ml 钛酸丁酯 (CP, 上海凌峰化学试剂有限公司) 与 40 ml 无水乙醇 (AR, 上海强顺化工有限公司) 于室温混合后装入分液漏斗中, 逐滴加入由 40 ml 无水乙醇、10 ml 冰醋酸 (AR, 天津市永大化工有限公司) 和 5 ml 蒸馏水组成的混合溶液中, 不断搅拌, 滴完后继续搅拌 0.5 h, 形成均匀透明的 TiO₂ 溶胶. 溶胶在室温静置 2 d 风干后, 在研钵中磨细, 再于 400 °C 下焙烧 3 h, 过筛后即得纯纳米 TiO₂ 粉末.

1.1.2 Mo-TiO₂ 催化剂的制备

在制得的纯 TiO₂ 溶胶中滴加 5 ml 一定浓度的 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (AR, 天津市大茂化学试剂厂) 溶液, 不断搅拌 0.5 h 后, 经风干、研磨、400 °C 焙烧 3 h 后, 即制得一系列掺 Mo 的 TiO₂ 粉末. Mo 掺杂量以 Mo/Ti 原子百分比 $x\%$ 计, 催化剂记为 $x\%$ Mo-TiO₂.

1.1.3 TiO₂/Mo-TiO₂ 复合催化剂的制备

称取 0.4 g Mo-TiO₂ 粉末加到制得的纯 TiO₂ 溶胶中, 不断搅拌 3 d, 溶胶逐渐成糊状物. 在 60 °C 将糊状物风干 4 h, 在 400 °C 焙烧 3 h, 研磨, 过筛, 即制得复合型掺 Mo 的 TiO₂ 光催化剂, 记为 TiO₂/ $x\%$ Mo-TiO₂ (催化剂中 TiO₂ 与 Mo-TiO₂ 质量比为 10).

1.2 催化剂的表征

样品的 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析用 Kratos Axis Ultra 型电子能谱仪, 单色 Al K α , 功率 300 W, 电子结合能以沾污碳 C 1s 284.6 eV 为参照. 在 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行 X 射线衍射 (XRD) 测试, Cu K α 衍射源, $\lambda = 0.15416$ nm, 管压 40 kV, 管流 40 mA. 平均晶粒尺寸由 Scherrer 公式算得. 采用 JEM-100CXII 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品形貌和大小, 加速电压为 100 kV.

采用 Micromeritics Tristar II 3020 型全自动比表面和孔隙分析仪测定样品的比表面积及孔结构. 用 Hitachi UV-3010 型紫外-可见分光光度计 (带积分球) 测定紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis), 以 BaSO₄ 作为参比. 采用 Hitachi F-4500 型荧光光谱仪测定荧光光谱 (FS), $E_X = 320$ nm.

1.3 光催化降解反应

采用主波长为 365 nm 的 8 W 紫外灯 (Toshiba) 为光源, 以甲基橙水溶液为模型污染物进行光催化反应. 将 200 mg TiO₂ 催化剂加到装有 250 ml 的 5 mg/L 甲基橙水溶液的圆筒反应容器中, 在暗处搅拌吸附 30 min 后, 将紫外灯垂直插入反应器中 (灯外套有石英管), 用气泵往溶液中通入空气. 反应开始后, 每隔 10 min 取样, 高速离心分离 20 min, 用 Hitachi UV-3010 型紫外-可见分光光度计在波长 464 nm 处测定甲基橙的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 XPS 分析结果

图 1 为 2%Mo-TiO₂ 催化剂的 Mo 3d 的 XPS 谱. 由图可见, 232.2 和 235.3 eV 的峰为 Mo⁶⁺ 的特征峰, 231.2 和 234.3 eV 的峰为 Mo⁵⁺ 的特征峰^[19–21]. 根据拟合后的 Mo⁶⁺ 与 Mo⁵⁺ 峰面积比可得到 Mo 元素中 Mo⁶⁺ 和 Mo⁵⁺ 的含量分别为 68.64% 和 31.36%, 即 Mo 主要以 Mo⁶⁺ 形式存在. Mo⁵⁺ 的存在则可能是由于原料中有机物或 Ti³⁺ 还原 Mo⁶⁺ 所致^[22]. 在 TiO₂/2%Mo-TiO₂ 催化剂上没有发现 Mo 元素的特征峰, 这可能由于 Mo 含量较低而未被 XPS 检测出.

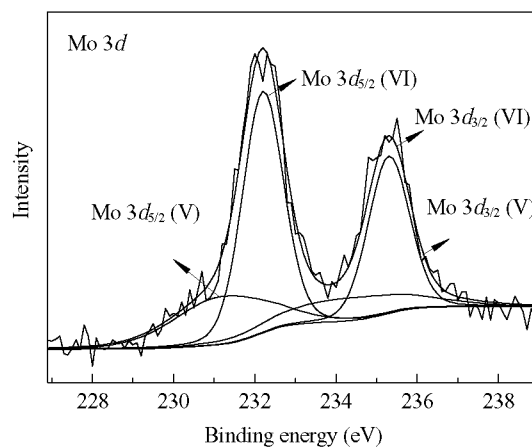


图 1 2%Mo-TiO₂ 催化剂的 XPS 谱

Fig. 1. XPS spectrum of the 2%Mo-TiO₂ catalyst.

另外, TiO₂, 2%Mo-TiO₂ 和 TiO₂/2%Mo-TiO₂ 催化剂的 Ti 2*p* 峰和 O 1*s* 峰之间相差不大.

2.2 XRD 测试结果

图 2 为部分催化剂的 XRD 谱, 由图可见, 各样品主要衍射峰位于 25.3°, 37.7°和 48.0°, 分别归属于锐钛矿 (101), (004) 和 (200) 面. 没有发现 Mo 物相衍射峰, 这可能是由于 Mo 含量较低而无法被 XRD 检测出, 也可能是由于 Mo⁶⁺(62 pm) 和 Mo⁵⁺的半径 (68 pm) 接近或等于 Ti⁴⁺的 (68 pm) 而进入 TiO₂ 晶格中取代 Ti⁴⁺所致^[23]. 各催化剂平均粒径见表 1, 可以看出, Mo 掺杂量 ≤ 2% 时, Mo-TiO₂ 晶粒尺寸与纯 TiO₂ 的一致, 表明少量掺杂不足以影响锐钛矿晶粒的生长. 但当 Mo 掺杂量大于 2% 时, 晶粒尺寸减小. 而复合型 TiO₂/Mo-TiO₂ 样品的平均粒径为 12.8 nm 左右, 稍小于纯 TiO₂ 的.

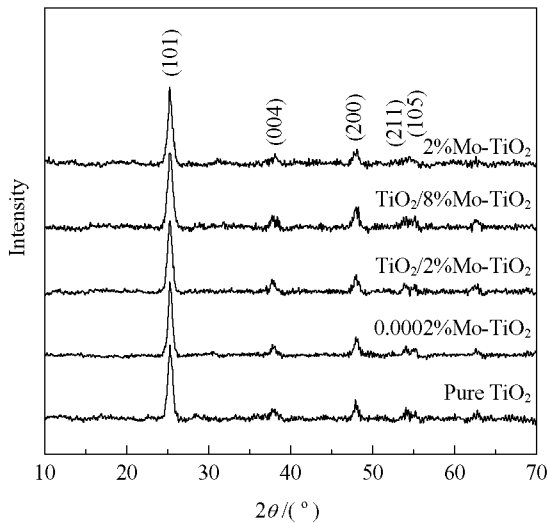


图 2 TiO₂ 催化剂的 XRD 谱
Fig. 2. XRD patterns of the TiO₂ catalysts.

表 1 各样品的物性及光催化反应表观速率常数
Table 1 Physicochemical properties and apparent rate constants of the catalysts

Sample	Specific surface area (m ² /g)	Crystal size (nm)	Apparent rate constant <i>k</i> (min ⁻¹)
Undoped TiO ₂	65.1	13.7	0.00715
0.0005%Mo-TiO ₂	48.6	13.5	0.00584
0.001%Mo-TiO ₂	48.7	13.6	0.00539
0.002%Mo-TiO ₂	48.9	13.8	0.00420
0.01%Mo-TiO ₂	49.3	13.5	0.00387
0.04%Mo-TiO ₂	53.0	13.2	0.00357
2%Mo-TiO ₂	75.7	13.7	0.00115
4%Mo-TiO ₂	105.6	12.5	0.00090
8%Mo-TiO ₂	150.7	11.5	0.00060
TiO ₂ /0.01%Mo-TiO ₂	73.2	12.4	0.00739
TiO ₂ /0.04%Mo-TiO ₂	69.0	12.7	0.00944
TiO ₂ /0.9%Mo-TiO ₂	67.8	12.8	0.00987
TiO ₂ /2%Mo-TiO ₂	65.3	13.0	0.01124
TiO ₂ /4%Mo-TiO ₂	65.8	12.9	0.00729
TiO ₂ /6%Mo-TiO ₂	70.6	13.1	0.00575
TiO ₂ /8%Mo-TiO ₂	74.5	12.6	0.00346

2.3 TEM 观测结果

图 3 是部分样品的 TEM 照片. 可以看出, 各样品主要是由平均粒径为 5~20 nm 基本粒子的团聚体组成, 这和 XRD 结果基本一致.

2.4 样品比表面积和孔径

图 4(a) 为部分催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线 (相应的比表面积列于表 1). 由图可见, 各催化剂的等温线均属于 IV 型, 表明催化剂都具有中孔结构. 当 Mo 含量较低时 (< 2%), Mo-TiO₂ 比表面积比纯 TiO₂ 的小, 这可能是因为 Mo⁶⁺进入 TiO₂ 晶格而堵塞了 TiO₂ 孔道, 导致比表面积减小^[18]; 当 Mo 含量较高时 (≥ 2%), 其表面积较大, 这是因为在煅烧过

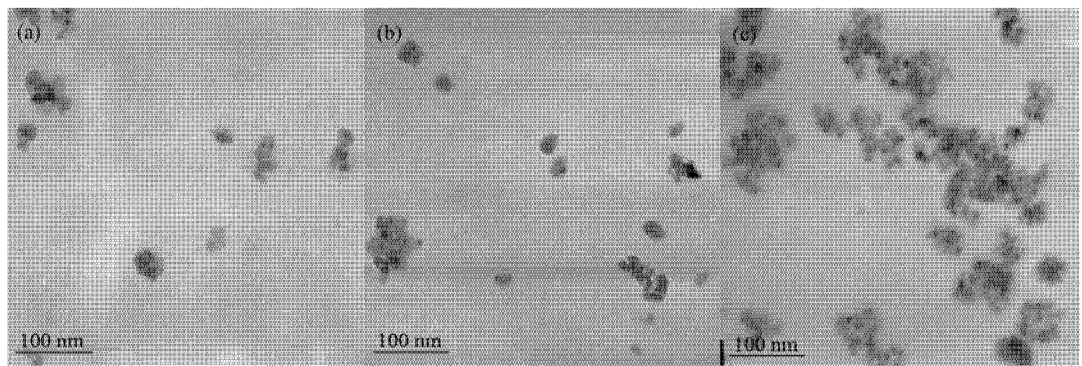


图 3 TiO₂ 催化剂的 TEM 照片
Fig. 3. TEM images of the TiO₂ catalysts. (a) TiO₂; (b) 2%Mo-TiO₂; (c) TiO₂/2%Mo-TiO₂.

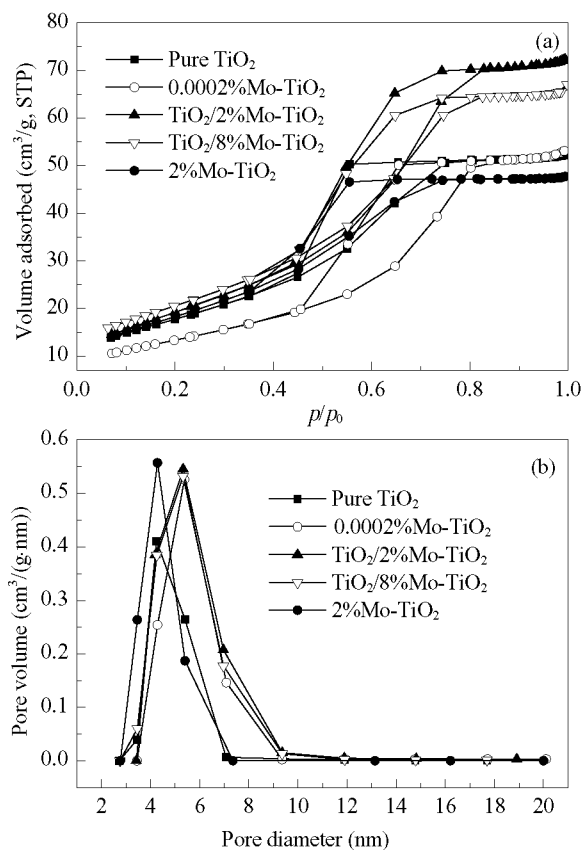


图 4 催化剂的 N_2 吸附和脱附等温曲线和孔径分布图

Fig. 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution of the catalysts (b).

程中钼酸铵分解而释放出氨气, 从而形成较多的孔结构^[24]. 复合型 $TiO_2/Mo-TiO_2$ 催化剂比表面积与纯 TiO_2 的相差不大. 图 4(b) 为由样品脱附支计算得到的孔径分布. 可以看出, 孔径为 3~10 nm, 平均孔径 2.5~6.8 nm, 这些介孔主要源于 TiO_2 晶粒之间团聚所形成的孔隙^[25~28].

2.5 UV-Vis 分析结果

图 5 是部分样品的 UV-Vis 谱. 由图可见, Mo 的掺杂使得 TiO_2 样品谱峰红移, 且随着 Mo 浓度的增加而越加明显, 这是因为 Mo 的掺入干扰了 TiO_2 的电子结构^[29]. 掺 Mo 后, TiO_2 带隙产生位于导带附近的杂质能级. 从价带激发电子到杂质能带需要的光子能量小于激发到导带上的. 因此, 掺入 Mo 后能观察到明显的红移现象. 2%Mo- TiO_2 催化剂在 450~600 nm 出现较弱吸收峰, 这是因为 $Mo^{5+}-Mo^{6+}$ 价间电荷转移和 Mo^{5+} 的 $d-d$ 跃迁^[30,31].

2.6 FS 分析结果

图 6 是部分样品在激发波长为 320 nm 的 FS

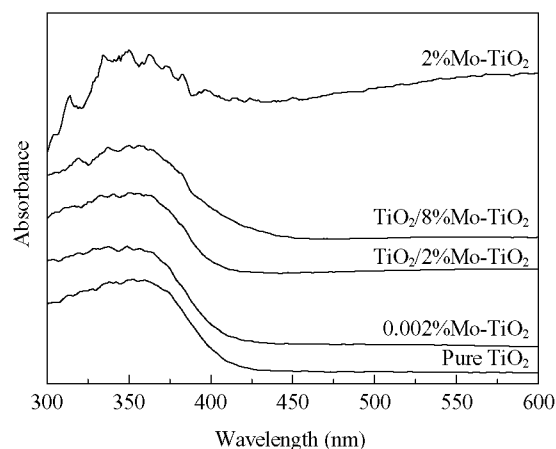


图 5 TiO_2 催化剂的 UV-Vis 谱

Fig. 5. UV-Vis DRS spectra of the TiO_2 catalysts.

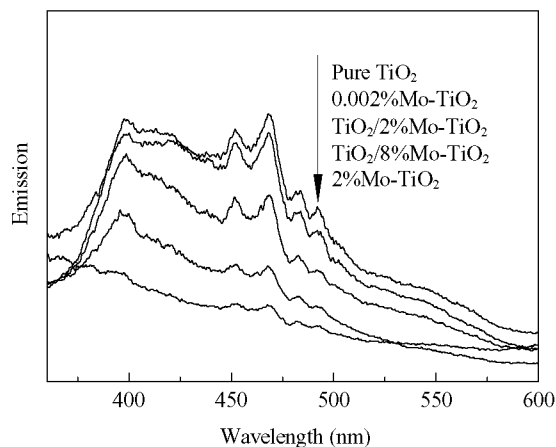


图 6 不同 TiO_2 催化剂的 FS 谱

Fig. 6. FS spectra of different TiO_2 catalysts.

谱. 由图可见, TiO_2 催化剂上主要呈现七个谱峰, 其峰值分别位于 399, 412, 421, 452, 469, 483 和 493 nm. 通常认为, 低波长的峰与 TiO_2 带边复合有关, 而高波长的峰与 TiO_2 的氧空位有关^[32]. 随着 Mo 掺杂量的增加, 催化剂的荧光强度不断降低, 这可能是由于 Mo 离子产生的杂质能级促进了电子-空穴的非辐射跃迁, 从而降低了荧光强度^[33~35]. 在其他离子掺杂的 TiO_2 中也发现类似的荧光猝灭现象^[33~36]. 另外, 采用不同掺杂方式、掺杂浓度得到的 Mo- TiO_2 样品的荧光峰位置基本一致, 说明 Mo 的掺入并未引起新的发光现象.

2.7 光催化活性

图 7 为紫外光照射下部分 TiO_2 催化剂对甲基橙脱色率 (C/C_0) 随反应时间的变化. 由图可见, 光催化降解甲基橙反应可近似看作一级反应, 则其表

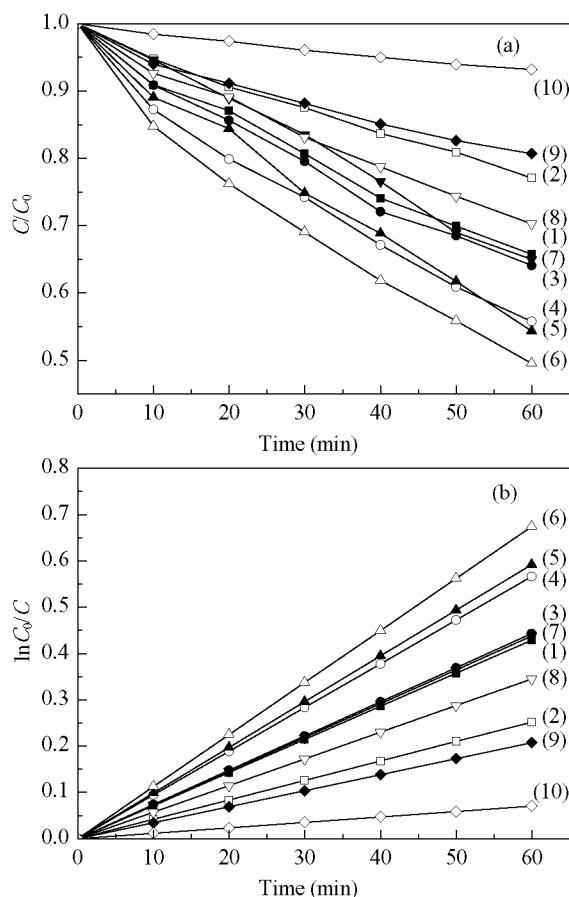


图 7 TiO_2 催化剂在紫外光照下反应时间与甲基橙光降解率 (C/C_0) 的关系

Fig. 7. Methyl orange degradation rate (C/C_0) as a function of UV irradiation time over different catalysts. (1) Pure TiO_2 ; (2) 0.002%Mo- TiO_2 ; (3) $\text{TiO}_2/0.01\%\text{Mo-TiO}_2$; (4) $\text{TiO}_2/0.04\%\text{Mo-TiO}_2$; (5) $\text{TiO}_2/0.9\%\text{Mo-TiO}_2$; (6) $\text{TiO}_2/2\%\text{Mo-TiO}_2$; (7) $\text{TiO}_2/4\%\text{Mo-TiO}_2$; (8) $\text{TiO}_2/6\%\text{Mo-TiO}_2$; (9) $\text{TiO}_2/8\%\text{Mo-TiO}_2$; (10) 2%Mo- TiO_2 .

观速率常数 k 符合一级动力学方程: $\ln C_0/C = kt$. 因此本文采用 k 值来评价催化剂的光催化活性, 所得 k 值列于表 1.

由图 7 和表 1 可见, 采用溶胶-凝胶法制备的 Mo- TiO_2 催化剂活性比纯 TiO_2 的低, 而且随着 Mo 掺杂量的增加而降低. 然而, $\text{TiO}_2/\text{Mo-TiO}_2$ 复合催化剂则表现出更高的催化活性. 活性最高的 $\text{TiO}_2/2\%\text{Mo-TiO}_2$ 样品的 k 值是纯 TiO_2 的 1.57 倍.

2.8 讨论

由前面可知, 掺入较多钼后, TiO_2 样品比表面积随着掺杂量的增加而增大. 一般而言, 比表面积的增大有利于光催化活性的提高, 但这不是绝对的^[37]. 另由图 5 可见, 掺钼后, TiO_2 样品光吸收带红移, 这也应有利于光催化活性的提高. 但是样品光催化活

性与其光吸收能力间没有直接的关联, 而主要由其电子结构决定. 掺杂离子会影响样品的电荷分离、电荷-载流子的复合和界面电荷转移等过程, 从而影响量子效率^[38]. Mo^{6+} 可作为一个俘获阱, 捕获载流子以促进光致载流子的分离, 抑制光生电子-空穴的复合, 从而提高光催化活性; 同时也可成为载流子的复合中心, 使光催化活性下降. 在 Mo- TiO_2 催化剂中, Mo^{6+} 更倾向于形成载流子的复合中心, 而且掺杂浓度越高, 形成的复合中心越多, 从而光催化活性越低^[17,19].

光催化降解实验表明, 大部分复合型 $\text{TiO}_2/\text{Mo-TiO}_2$ 催化剂的光催化活性比纯 TiO_2 有所提高, 但两者在结构、性质 (如晶粒度、比表面积、光吸收性能等) 上的差异并不大. 锐钛矿 TiO_2 中存在氧空位, 是一种 n 型半导体^[4], 而 Mo- TiO_2 也是一种 n 型半导体^[19]. 在复合催化剂的制备过程中, 当往纯 TiO_2 溶胶中投入 Mo- TiO_2 粉末后, 两者形成的混合物在干燥和煅烧过程中, 无定形 TiO_2 结晶成为锐钛矿, 并与 Mo- TiO_2 颗粒通过烧结作用结合在一起, 因此在二者的界面处形成 n-n 异质结. 对 Mo- TiO_2 而言, 因 Mo^{6+} 的半径接近于 Ti^{4+} 而容易进入 TiO_2 晶格取代 Ti^{4+} , 而 Mo^{6+} 的氧化态高于 Ti^{4+} , 因此在锐钛矿相中则需通过减少氧空位来补偿电荷^[39], 从而导致 Mo- TiO_2 晶格中电子供体数目的减少, 费米能级下移 (掺 Mo 越多, 费米能级下移得越多). 也就是说, Mo- TiO_2 的费米能级低于纯 TiO_2 (锐钛矿)^[40]. 根据半导体异质结物理学相关原理^[41~43], 我们绘制了 $\text{TiO}_2/\text{Mo-TiO}_2$ 复合催化剂形成 n-n 异质结前后的平衡能带图, 如图 8 所示. E_g 表示半导体的禁带宽度; x 为半导体的电子亲和能; E_c 和 E_v 分别为导带底和价带顶; ΔE_c 为导带带阶, $\Delta E_c = x_2 - x_1$; 价带带阶 $\Delta E_v = (E_{g1} - E_{g2}) - (x_2 - x_1)$. 本文假定半导体的费米能级 (E_F) 约等于 E_c ^[44].

当 TiO_2 与 Mo- TiO_2 紧密接触形成异质结时, 由于 TiO_2 费米能级比 Mo- TiO_2 的高, 所以电子将从前者移向后者, 从而在 Mo- TiO_2 一边形成电子积累层, 而在另一边形成耗尽层, 即 TiO_2 一边带有正电荷. 这样在 TiO_2 与 Mo- TiO_2 间的界面附近产生空间电荷区, 从而形成一个内建电场. 电场方向是由 TiO_2 指向 Mo- TiO_2 . 当 $\text{TiO}_2/\text{Mo-TiO}_2$ 复合催化剂吸收光而产生光生载流子时, 光生电子逆着电场方向运动,

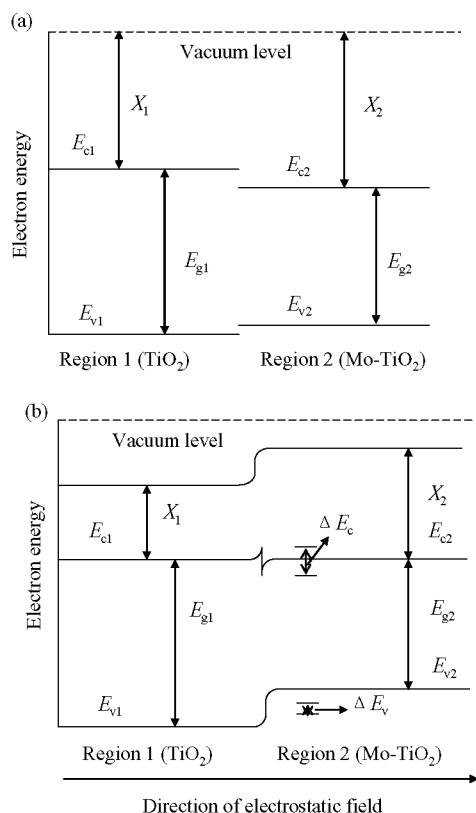


图 8 $\text{TiO}_2/\text{Mo-TiO}_2$ 复合催化剂形成 n-n 结前后的平衡能带图

Fig. 8. Equilibrium energy band diagrams of $\text{TiO}_2/\text{Mo-TiO}_2$ composite photocatalysts before (a) and after (b) the formation of n-n heterojunction.

即向 TiO_2 一端移动; 而光生空穴顺着电场方向运动, 即向 Mo-TiO_2 一端移动. 这样就抑制了光生载流子的复合, 从而提高了光催化活性.

在 n-n 异质结中, 空间电荷区的内建电场的电场强度随着两种半导体材料的费米能级差值的绝对值的增加而增加^[42,43]. 随着掺 Mo 含量的增加, Mo-TiO_2 的费米能级降低. 因此, 增加 Mo 掺杂量, 电场强度增加, 从而使光生电子-空穴对分离得更快, 有利于活性的提高. 另一方面, 导带底在界面处形成“尖峰”, 阻碍了光生电子的流动^[45]. Mo 掺杂量越高, 导带带阶越大 (因 $\Delta E_c = x_2 - x_1 \approx E_{F1} - E_{F2}$), 因此, 导带底的尖峰势垒越大越不利于活性的提高. 另外, 在 $\text{TiO}_2/\text{Mo-TiO}_2$ 的制备过程中, Mo-TiO_2 中的 Mo^{6+} 会扩散到另一边的纯 TiO_2 晶格中, 而且掺杂的越多, 扩散的越多, 就越不利于光催化活性的提高. 因此, Mo 掺杂量有一最佳值, 当 Mo 为 2% 时, $\text{TiO}_2/\text{Mo-TiO}_2$ 复合催化剂活性最佳.

3 结论

研究了纯 TiO_2 , Mo-TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Mo-TiO}_2$ 三种催化剂的结构、性质 (如晶粒度、比表面积、光吸收性能等) 和光催化活性. 结果表明, 它们在结构、性质上的差异不大, 但大部分 $\text{TiO}_2/\text{Mo-TiO}_2$ 复合催化剂活性高于纯 TiO_2 和 Mo-TiO_2 催化剂. 这主要是由于 $\text{TiO}_2/\text{Mo-TiO}_2$ 具有 n-n 异质结半导体结构, 在 TiO_2 与 Mo-TiO_2 界面附近, 存在一内建电场, 其可以促进光生载流子的分离, 从而有利于催化剂活性的提高. 异质结的微观形貌是影响其特性的重要因素, 关于该方面的研究有待于下一步开展.

参 考 文 献

- 李功虎, 马胡兰, 安纬珠. 催化学报 (Li G H, Ma H L, An W Zh. *Chin J Catal*), 2000, **21**: 350
- 彭峰, 任艳群. 催化学报 (Peng F, Ren Y Q. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 243
- Rabindranathan S, Devipriya S, Yesodharan S. *J Hazard Mater*, 2003, **102**: 217
- Serpone N, Maruthamuthu P, Pichat P, Pelizzetti E, Hidaka H. *J Photochem Photobiol A*, 1995, **85**: 247
- 张敬畅, 李青, 曹维良. 催化学报 (Zhang J Ch, Li Q, Cao W L. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 831
- Chen S, Zhang S, Liu W, Zhao W. *J Hazard Mater*, 2008, **155**: 320
- 唐一文, 陈志钢, 张丽莎, 贾志勇, 张新. 无机材料学报 (Tang Y W, Chen Zh G, Zhang L Sh, Jia Zh Y, Zhang X. *J Inorg Mater*), 2006, **21**: 453
- Bessekhouad Y, Robert D, Weber J V. *Catal Today*, 2005, **101**: 315
- 施利毅, 古宏晨, 李春忠, 房鼎业, 张怡, 华彬. 催化学报 (Shi L Y, Gu H Ch, Li Ch Zh, Fang D Y, Zhang Y, Hua B. *Chin J Catal*), 1999, **20**: 338
- 成英之, 张渊明, 唐渝. 催化学报 (Chen Y Zh, Zhang Y M, Tang Y. *Chin J Catal*), 2001, **22**: 203
- Huang H J, Li D Z, Lin Q, Zhang W J, Shao Y, Chen Y B, Sun M, Fu X Z. *Environ Sci Technol*, 2009, **43**: 4164
- Xiao G C, Wang X C, Li D Z, Fu X Z. *J Photochem Photobiol A*, 2008, **193**: 213
- Yu H B, Chen S, Quan X, Zhao H M, Zhang Y B. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**: 3791
- Liu S, Chen Y S. *Catal Commun*, 2009, **10**: 894
- Liu S, Xie T H, Chen Z, Wu J T. *Appl Surf Sci*, 2009, **255**: 8587
- Yang Y, Li X J, Chen J T, Wang L Y. *J Photochem Photobiol A*, 2004, **163**: 517
- Paola Di A, Marci G, Palmisano L, Schiavello M, Uosaki K, Ikeda S, Ohtani B. *J Phys Chem B*, 2002, **106**: 637
- Kemp T J, McIntyre R A. *Polym Degr Stability*, 2006, **91**:

- 3010
- 19 Tan K Q, Zhang H R, Xie C F, Zheng H W, Gu Y Z, Zhang W F. *Catal Commun*, 2010, **11**: 331
- 20 Jeon M S, Yoon W S, Joo H, Lee T K, Lee H. *Appl Surf Sci*, 2000, **165**: 209
- 21 Al-Kandari H, Al-Kharafi F, Katrib A. *Catal Commun*, 2008, **9**: 847
- 22 Klosek S, Raftery D. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 2815
- 23 Du Y K, Gan Y Q, Yang P, Cuie Z, Hua N P. *Mater Chem Phys*, 2007, **103**: 446
- 24 Qin H L, Gu G B, Liu S. *C R Chimie*, 2008, **11**: 95
- 25 Yu J G, Yu J C, Leung M K P, Ho W K, Cheng B, Zhao X J, Zhao J C. *J Catal*, 2003, **217**: 69
- 26 Yu J G, Yu J C, Cheng B, Hark S K, Iu K. *J Solid State Chem*, 2003, **174**: 372
- 27 Yu J C, Yu J G, Ho W K, Zhang L Z. *Chem Commun*, 2001: 1942
- 28 Saha N C, Tompkins H G. *J Appl Phys*, 1992, **72**: 3072
- 29 Du Y K, Gan Y Q, Yang P, Zhao F, Hua N P, Jiang L. *Thin Solid Films*, 2005, **491**: 133
- 30 Kubacka A, Colon G, Fernandez-Garcia M. *Catal Today*, 2009, **143**: 286
- 31 Dieterle M, Weinberg G, Mestl G. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, **4**: 812
- 32 Abazovic N D, Mirengi L, Jankovic I A, Bibic N, Sojic D V, Abramovic B F, Comor M I. *Nanoscale Res Lett*, 2009, **4**: 518
- 33 Nagaveni K, Hegde M S, Madras G. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 20204
- 34 Tang H, Berger H, Schmid P E, Levy F, Burri G. *Solid State Commun*, 1993, **87**: 847
- 35 Rahman M M, Krishna K M, Soga T, Jimbo T, Umeno M. *J Phys Chem Solids*, 1999, **60**: 201
- 36 Zhou J K, Zhang Y X, Zhao X S, Ray A K. *Ind Eng Chem, Res*, 2006, **45**: 3503
- 37 Li G H, Dimitrijevic N M, Chen L, Nichols J M, Rajh T, Gray K A. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 5402
- 38 Litter M I, Navfo J A. *J Photochem Photobiol A*, 1996, **98**: 171
- 39 Devi L G, Kumar S G, Murthy B N, Kottam N. *Catal Commun*, 2009, **10**: 794
- 40 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 等. 半导体物理学. 北京: 国防工业出版社 (Liu E K, Zhu B S, Luo J S, et al. Semiconductor Physics. Beijing: Natl Defence Ind Press), 1989. 231
- 41 虞丽生. 半导体异质结物理. 北京: 科学出版社 (Yu L Sh. Semiconductor Heterojunction Physics. Beijing: Sci Press), 2006. 29
- 42 Kumar R C. *Solid State Electron*, 1968, **11**: 543
- 43 Cserveny S I. *Int J Electron*, 1968, **25**: 65
- 44 Dung D, Ramsden J, Grätzel M. *J Am Chem Soc*, 1982, **104**: 2977
- 45 Ichimura M. *Sol Energ Mat Sol C*, 2009, **93**: 375