

Si掺杂对TiO₂空心微球微结构和光催化性能的影响

李 纲, 刘 昉, 阳启华, 张 昭

四川大学化学工程学院, 四川成都 610065

摘要: 以葡萄糖、氟钛酸铵和氟硅酸铵为原料, 采用一锅水热合成法在葡萄糖聚合形成的胶体碳球表面原位生成了含有Ti/Si物种的前驱物实心微球, 再经高温焙烧脱除碳球模板, 制得Si掺杂的TiO₂空心微球. 应用高分辨透射电镜、X射线衍射、X射线光电子能谱和N₂吸附-脱附等手段对样品进行了表征. 结果表明, Si进入到TiO₂的晶格, 形成的Si-O-Ti键不仅可有效抑制TiO₂物相从锐钛矿向金红石转变, 而且还能阻碍TiO₂纳米晶在焙烧过程中快速长大. 随着Si掺杂量的增加, 组成空心微球壳层的TiO₂纳米晶的平均晶粒度逐渐减小, 而空心微球的比表面积和孔体积逐渐增大. 以亚甲基蓝(MB)溶液为模拟污染物, 考察了紫外光下Si掺杂TiO₂空心微球的光催化性能. 结果表明, 随着Si掺杂量的增加, TiO₂空心微球对MB溶液的降解效率显著升高; 当Si的摩尔分数为0.5时, 空心微球的光催化效率最高, 是P25的1.25倍.

关键词: 硅掺杂; 二氧化钛; 碳球模板; 水热合成; 空心微球; 光催化

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of Si Doping on the Microstructure and Photocatalytic Performance of TiO₂ Hollow Microspheres

LI Gang, LIU Fang, YANG Qihua, ZHANG Zhao*

College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China

Abstract: Solid precursory microspheres composed of Ti/Si species were in situ formed on the surface of a colloid carbon microsphere template derived from glucose polymerization and carbonization by a one-pot hydrothermal method using ammonium fluorotitanate, ammonium fluorosilicate, and glucose as source materials. Si-doped TiO₂ hollow microspheres were then obtained after calcination and removal of the carbon microsphere template at high temperature. High-resolution transmission electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and N₂ adsorption-desorption were used to characterize the samples. The effect of Si doping on the microstructure and photocatalytic performance of the TiO₂ hollow microspheres was investigated. The results confirmed that the Si element entered into the lattice of TiO₂ and formed Si-O-Ti bond, which could not only effectively suppress the phase transformation from anatase to rutile, but also restrain the rapid growth of TiO₂ nanocrystallites during the calcination process. The average grain size of the nanocrystallites constituting the shell of the microspheres decreased gradually and the specific surface area and pore volume of the hollow microspheres increased progressively with the increase in the amount of Si doping. The photocatalytic activity of the Si-doped TiO₂ hollow microspheres was measured under ultraviolet light using methylene blue solution as a simulated degradation model. The results demonstrated that the degradation efficiency of TiO₂ hollow microspheres enhanced gradually with increasing Si doping in its mol fraction range of 0-0.5. Especially, the degradation efficiency of TiO₂ hollow microspheres is 1.25 times that of P25 when the Si mol fraction is 0.5.

Key words: silicon doping; titania; carbon microsphere template; hydrothermal synthesis; hollow microsphere; photocatalysis

作为一种性能优良的多相光催化剂, TiO₂在污水处理和空气净化等领域发挥着重要的作用^[1~5]. TiO₂的光催化性能受制备方法、催化剂晶型、比表面积、晶粒度和形貌等多种因素的影响^[6~8]. 近年来,

有关TiO₂空心微球的制备与应用引起了人们的广泛关注. 研究表明, 空心TiO₂微球比TiO₂纳米颗粒具有更高的光催化效率^[9,10]; 这归结于其轻质、较大比表面积、较好的表面渗透性和较高的捕光效率等

收稿日期: 2010-08-16. 接收日期: 2010-09-25.

联系人: 张 昭. Tel: (028)85405322; Fax: (028)85400422; E-mail: z Zhang@scu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金(50474071).

特性^[11,12].

目前,用来制备 TiO₂ 空心微球的方法主要有模板法^[13,14]、Ostwald 熟化法^[15]、化学诱导自转变法^[12]和 LBL 层层组合法^[16]等. 其中以胶体碳球模板法的应用最为广泛. 这是由于胶体碳球模板对多种无机金属阳离子具有较强的吸附性能. 此外,碳球表面分布着丰富的-OH 和-COO⁻,这也为有机醇盐在其表面的水解和沉积提供了充足的活性基团^[17]. 胶体碳球模板法制备无机空心微球通常需三步:(1)葡萄糖溶液水热聚合制得胶体碳球;(2)在胶体碳球表面沉积无机源;(3)碳球模板的脱除. 由于钛盐易水解,故用无机金属钛盐制备相应的 TiO₂ 空心微球变得比较困难. 因此,有关这方面的工作也鲜见报道. 比较常见的制备方法是将碳球分散在经由有机钛醇盐水解聚合得到的 TiO₂ 溶胶中,待之胶凝后,再进行高温热处理,在脱除模板的同时,实现 TiO₂ 的晶化^[9,10,18]. 此外,通过控制碳球在溶胶中的包覆次数可以调控 TiO₂ 空心微球的壳层厚度.

最近, Yu 等^[19]以氟钛酸铵为钛源,将其与葡萄糖溶液一起水热,再将所得沉淀物进行焙烧,制得 TiO₂ 空心微球. 与传统的三步法相比,该合成路线省去了将葡萄糖聚合得到的碳球分离出来,再重新分散在无机盐溶液中的步骤,因而更为简捷. 他们发现,采用此路线获得的前驱体在高于 400 °C 下焙烧除碳后,得到的 TiO₂ 空心微球是锐钛矿和金红石型的混晶结构. 一般都认为,锐钛矿型 TiO₂ 的光催化性能要优于金红石型^[20,21].

Si 掺杂可提高 TiO₂ 的热稳定性,延缓热处理条件下锐钛矿向金红石转变^[22-24]. 基于此,我们曾以氟钛酸铵和氟硅酸铵为原料,借助葡萄糖溶液水热聚合生成的碳球作为模板,采用一锅法制备出 Si 掺杂的 TiO₂ 空心微球^[25]. 结果表明, Si 的引入显著提高了 TiO₂ 空心微球的光催化效率. 但由于 Si 的添加量没有优化,因而其光催化活性仍比 P25 低. 因此,本文考察 Si 的引入量对 TiO₂ 空心微球微结构和光催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 Si-TiO₂ 空心微球的制备

采用一锅法制备 Si 掺杂的 TiO₂ 空心微球. 在搅拌下将计量的 (NH₄)₂SiF₆ 和 8.58 g 的 (NH₄)₂TiF₆

及 25.30 g 葡萄糖加入到 255 ml 蒸馏水中,直到形成均一的溶液. 随后,将该溶液移入 365 ml 带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,于 170 °C 保温 24 h. 待反应釜自然冷却到室温后,通过真空抽滤收集黑色产物. 产物依次经蒸馏水及无水乙醇的淋洗后,在 80 °C 烘干. 然后在 600 °C 焙烧 2 h,以脱除碳模板. 按 $R = n((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6) / (n((\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6) + n((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)) = 0, 0.1, 0.3$ 和 0.5 的摩尔比添加不同量 (NH₄)₂SiF₆, 即制得不同 Si 掺杂量的 TiO₂ 空心微球,所得样品分别记为 Si-TiO₂-0, Si-TiO₂-0.1, Si-TiO₂-0.3 和 Si-TiO₂-0.5.

1.2 Si-TiO₂ 空心微球的表征

样品的形貌在 JEM 2100 型透射电镜 (TEM) 上观察. 样品的晶相结构和纯度用 X 射线衍射 (XRD) 表征,在 Philip X' Pert PRO 型衍射仪上完成, Cu 靶, K_α 辐射,扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 60^\circ$,扫描步长 0.03° ,加速电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA. N₂ 吸附-脱附等温线在 Quantachrome NOVA2000e 型吸附仪上测定,工作温度为 -195.8 °C. 在测试前,将待测样品于 300 °C 脱气 3 h. 样品的比表面积由 BET 法算得,孔径分布则由脱附支数据用 BJH 法算得. X 射线光电子能谱 (XPS) 测试在 Kratos XSAM-800 型能谱仪上完成. Al 靶, K_α 射线作为发射源 (1 486.6 eV),加速电压和电流分别为 12 kV 和 15 mA. 分析仪器使用标准 Au 和 Ag 进行校正. 所有物种的电子结合能以污染碳 C 1s 结合能 (284.8 eV) 作为标准. 样品中 Ti 及 Si 的含量也通过 XPS 测定.

1.3 Si-TiO₂ 空心微球的评价

Si 掺杂和纯 TiO₂ 空心微球的光催化氧化性能通过降解亚甲基蓝 (MB) 溶液来评价. 实验所用的光催化装置和光催化测试条件参照文献[25]. 光催化反应的表现反应速率常数 (k_{app}) 通过公式 $\ln(c_0/c) = k_{\text{app}}t$ 进行计算. 作为对比,商业化的 Degussa P25 也被用于降解 MB 溶液.

2 结果与讨论

2.1 Si-TiO₂ 空心微球的形貌

图 1 为 Si-TiO₂-0.5 样品的 TEM 照片. 由图 1(a) 可见, Si-TiO₂-0.5 呈球状,分散性较好,粒度分布较宽 (0.2~2.0 μm). 由图 1(b) 可见,这些球状物的边缘和中心的衬度有明显的差异,证实所得样品为

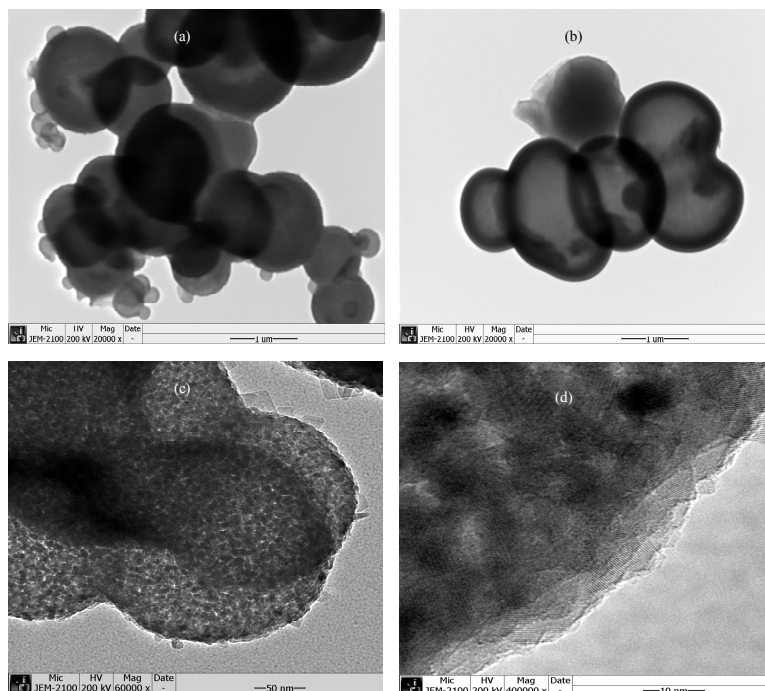


图 1 Si-TiO₂-0.5 样品的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 1. TEM (a–c) and HRTEM (d) images of Si-TiO₂-0.5 sample. The number after Si-TiO₂ means the Si mol fraction ($n(\text{Si})/n(\text{Si}+\text{Ti})$) in the sample.

空心微球。由图 1(c) 可见, 这些微球均是由若干细小纳米晶颗粒组成, 说明采用一锅法制得空心微球呈多晶特征。还可以观察到, 纳米晶颗粒间并不是致密的, 而是存在着丰富的蠕虫状的无规孔道, 显示出长程无序的介孔结构。图 1(d) 是 Si-TiO₂-0.5 样品的 HRTEM 照片。由图可看到清晰的晶格条纹, 说明组成空心微球的纳米晶发育较好。这些纳米晶颗粒的粒度较小 (约 8 nm)。需要说明的是, 在起始硅钛配料摩尔比最大 (1:1) 的 Si-TiO₂-0.5 样品上没有观察到以非晶态形式存在的 SiO₂ 颗粒, 说明 Si 可能是以离子的形式进入了 TiO₂ 晶格, 而不是以氧化物的形式包覆在 TiO₂ 的表面。

2.2 Si-TiO₂ 空心微球的物相

图 2 为不同 Si-TiO₂ 空心微球样品的 XRD 谱。由图可见, 在未掺杂 Si 的样品上出现了锐钛矿和金红石型 TiO₂ 的特征衍射峰, 说明所得空心微球是以混晶形式存在。当 Si 的摩尔分数为 0.1 时, 样品仍可检测到金红石相, 但其衍射峰明显减弱, 意味着其在混相中所占的比例有所降低。当 Si 的摩尔分数为 0.3 时, 样品衍射峰与锐钛矿型 TiO₂ 的标准衍射谱完全吻合, 表明 Si 的掺入有效地抑制了热处理过程中锐钛矿向金红石转变, 提高了 Si-TiO₂ 空心微球的

热稳定性。这是因为 Si⁴⁺ 的半径 (0.042 nm) 小于 Ti⁴⁺ 的半径 (0.068 nm), Si 可以容易地取代 TiO₂ 晶格部分结点位置的 Ti, 或者以填隙的方式存在于 TiO₂ 晶格的间隙, 形成稳定的置换型或者填隙型固溶体^[24,26]。Si 的引入导致 TiO₂ 晶格发生畸变, 在一定程度上降低了体系的能量, 使得锐钛矿型纳米颗粒没有足够的能量越过相变势垒, 从而抑制了金红

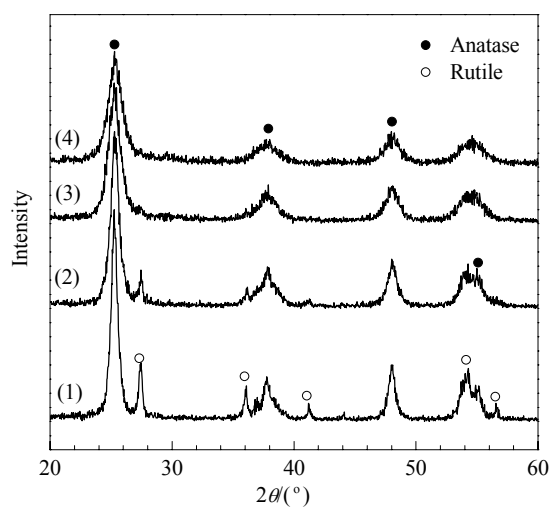


图 2 不同 Si-TiO₂ 空心微球样品的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of Si-TiO₂ hollow microsphere samples. (1) Si-TiO₂-0; (2) Si-TiO₂-0.1; (3) Si-TiO₂-0.3; (4) Si-TiO₂-0.5.

石相的生成. 当 Si 添加量进一步增加时, 样品的各特征衍射峰明显宽化, 表明 Si-TiO₂ 空心微球的晶粒度明显减小. 这可能是因为 Si 的引入在 TiO₂ 晶粒晶界处形成了 Si-O-Ti 键, 阻碍了 TiO₂ 纳米晶的聚集和接触, 从而抑制了 TiO₂ 颗粒在焙烧过程中快速长大.

表 1 不同 Si-TiO₂ 空心微球样品的物理参数

Table 1 Physical parameters of different Si-TiO₂ hollow microsphere samples

Sample	A _{BET} / (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)	Crystalline size (nm)	Content (x/%)	
					Ti	Si
Si-TiO ₂ -0	73	0.14	7.4	20.9	25.83	0
Si-TiO ₂ -0.1	97	0.17	6.8	14.8	23.09	3.22
Si-TiO ₂ -0.3	151	0.22	6.0	9.0	21.61	4.97
Si-TiO ₂ -0.5	188	0.24	5.4	7.8	20.83	6.18

2.3 XPS 结果

图 3 为不同 Si-TiO₂ 空心微球样品的高分辨 XPS 谱. 由图可见, 各样品 Si 2p 电子结合能值均在 102.2 eV 左右, 小于纯 SiO₂ 的电子结合能值 (103.4 eV)^[27]. 这说明在 TiO₂ 中形成了 Si-O-Ti 键, 从而导致 Si 的微区环境发生变化. 因为 Si 的电负性要大于 Ti, 当有 Si-O-Ti 键形成时, 将会引起围绕 Si 物种的电子云密度增加, 使得其有效正电荷相应减少, 最终造成电子结合能降低^[28]. 这与 XRD 结果一致, 说明 TiO₂ 与 SiO₂ 存在较强的相互作用.

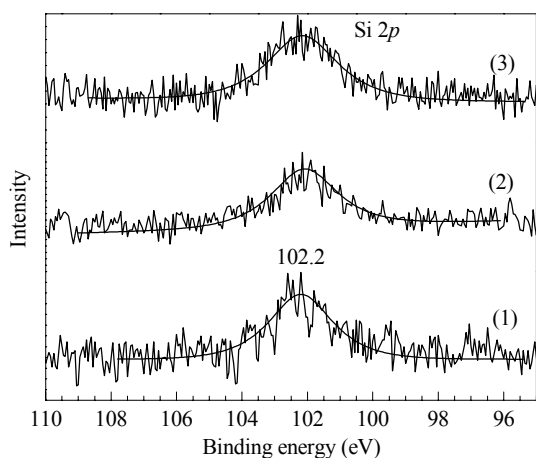


图 3 不同 Si-TiO₂ 空心微球样品的高分辨 XPS 谱

Fig. 3. High-resolution XPS spectra of different Si-TiO₂ hollow microsphere samples. (1) Si-TiO₂-0.1; (2) Si-TiO₂-0.3; (3) Si-TiO₂-0.5.

2.4 Si-TiO₂ 空心微球的孔结构

图 4 为不同 Si-TiO₂ 空心微球样品的 N₂ 吸附-脱附等温线. 可以看出, 所有样品的等温线形状相

似, 为 IV 型. 在相对压力 $p/p_0 = 0.4 \sim 1.0$ 的范围内, 脱附和吸附存在着滞后现象. 这是毛细管的凝聚作用引起的, 表明样品具有明显的介孔结构. 根据 IUPAC 的分类, 迟滞环为 H3 型, 表明样品具有狭缝状的孔道结构, 是由片状的颗粒无规聚集而成的^[29,30].

似, 为 IV 型. 在相对压力 $p/p_0 = 0.4 \sim 1.0$ 的范围内, 脱附和吸附存在着滞后现象. 这是毛细管的凝聚作用引起的, 表明样品具有明显的介孔结构. 根据 IUPAC 的分类, 迟滞环为 H3 型, 表明样品具有狭缝状的孔道结构, 是由片状的颗粒无规聚集而成的^[29,30].

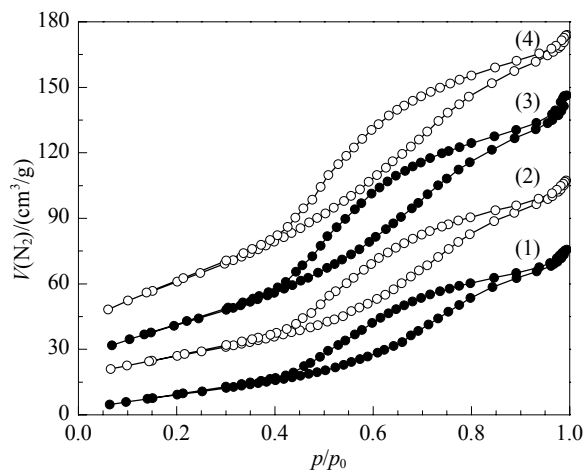


图 4 不同 Si-TiO₂ 空心微球样品的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 4. N₂ adsorption-desorption isotherms of different Si-TiO₂ hollow microsphere samples. (1) Si-TiO₂-0; (2) Si-TiO₂-0.1; (3) Si-TiO₂-0.3; (4) Si-TiO₂-0.5.

图 5 为不同 Si-TiO₂ 空心微球样品的孔径分布. 由图可见, 各 Si-TiO₂ 空心微球样品的孔径分布较窄, 主要分布在 3~10 nm, 说明各样品具有较好的介孔结构.

表 1 列出了各样品的比表面积、孔结构参数以及 Ti, Si 含量. 由表可见, 随着 Si 掺杂量的增加, 样

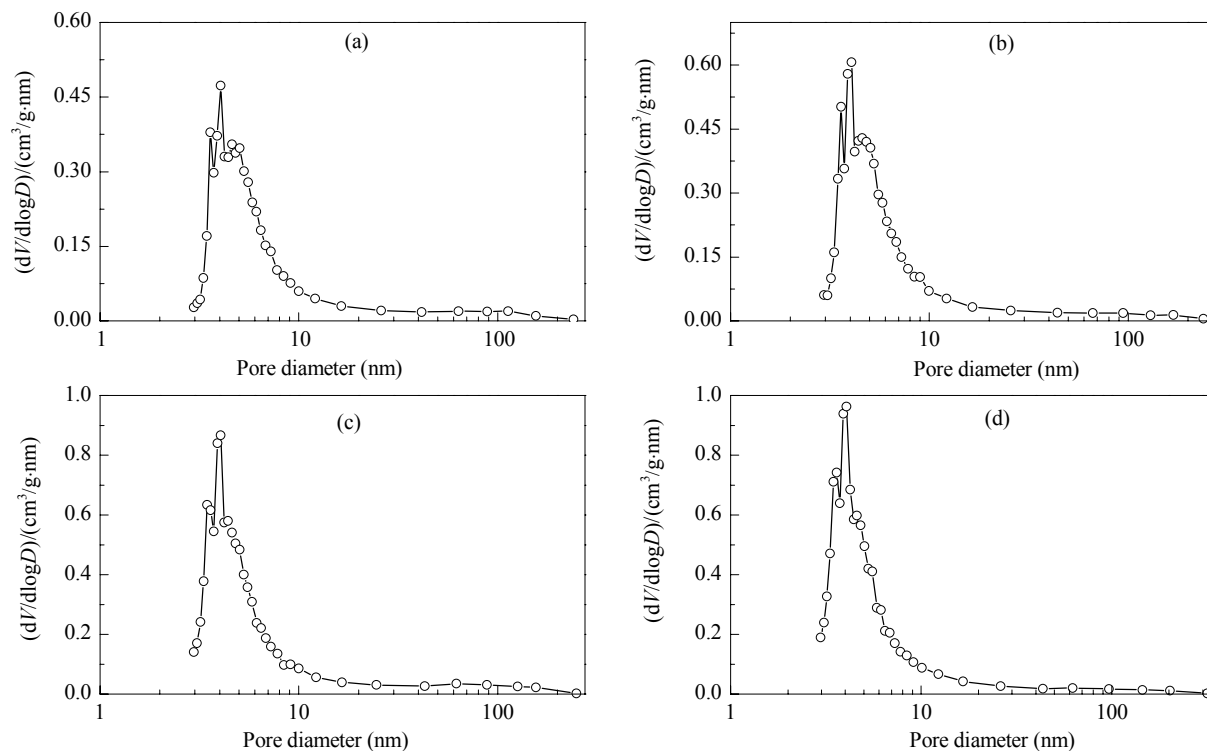
图 5 不同 Si-TiO₂ 空心微球样品的孔径分布

Fig. 5. Pore size distribution of different Si-TiO₂ hollow microsphere samples. (a) Si-TiO₂-0; (b) Si-TiO₂-0.1; (c) Si-TiO₂-0.3; (d) Si-TiO₂-0.5.

品的比表面积和孔体积增大. 其中比表面积从未掺 Si 时的 73 m²/g 逐渐增大到掺 Si 摩尔分数为 0.5 时的 188 m²/g; 相应地, 孔体积从 0.14 cm³/g 增大到 0.24 cm³/g. 而样品的孔径逐渐由 7.4 nm 减小至 5.4 nm. 如上文所述, 空心微球的介孔是由 TiO₂ 纳米晶堆集而成的, 具有较小粒度的 TiO₂ 纳米颗粒堆积成的孔道的孔径也相应较小; 但孔道的增多使总的孔体积增大. 随着 Si 掺杂量的增加, TiO₂ 纳米晶颗粒的晶粒度逐渐减小, 故掺 Si 量最多样品的平均孔径最小. 比表面积的增大是因为 Si 的引入造成 TiO₂ 晶粒度减小, 孔径减小, 孔道结构发达所致. 还可以看出, 最终所得产物的 Si/Ti 摩尔比低于配料的摩尔比. 这可能是因为胶体碳球模板对 [TiF₆]²⁻ 和 [SiF₆]²⁻ 具有不同的吸附能力引起的.

2.5 Si-TiO₂ 空心微球样品的光催化性能

图 6 为 $\ln(c_0/c)$ 随紫外光照时间的关系曲线. 由图可见, 单纯的紫外光对 MB 溶液的光解作用可忽略不计. 对于不同的 Si-TiO₂ 空心微球而言, MB 溶液的降解率均表现为随紫外光照时间的延长而逐渐增加. 各样品上 MB 降解能力大小顺序为: Si-TiO₂-0.5 > Si-TiO₂-0.3 > Si-TiO₂-0.1 > Si-TiO₂-0,

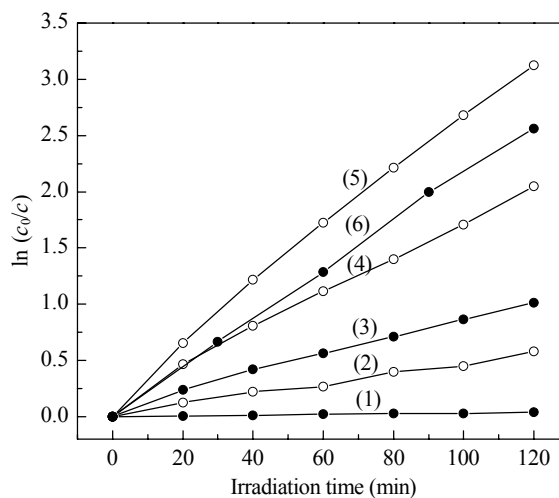
图 6 $\ln(c_0/c)$ 随紫外光照时间的变化曲线

Fig. 6. $\ln(c_0/c)$ as a function of irradiation time under ultraviolet light over different Si-TiO₂ hollow microsphere samples. (1) photolysis; (2) Si-TiO₂-0; (3) Si-TiO₂-0.1; (4) Si-TiO₂-0.3; (5) Si-TiO₂-0.5; (6) P25.

即随掺 Si 量的增加, 样品的光催化性能逐渐提高. $\ln(c_0/c)$ 与光照时间之间具有良好的线性关系, 表明 Si-TiO₂ 空心微球对 MB 溶液的光降解是一级反应.

对图 6 中各曲线进行线性拟合, 得到的表观反应速率常数 k 示于图 7. 由图可见, 当掺 Si 摩尔分

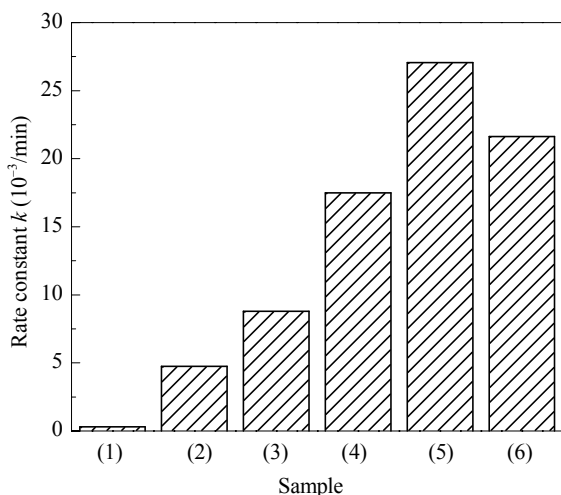


图 7 不同 Si-TiO₂ 空心微球样品光催化降解亚甲基蓝溶液的表现反应速率

Fig. 7. The apparent reaction rate constants for photocatalytic degradation of methylene blue (MB) over different Si-TiO₂ hollow microsphere samples. The sample numbers are the same as in Fig. 6.

数 ≤ 0.3 时, 空心微球的光催化能力比 P25 粉体的 ($k = 21.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) 低; 当掺 Si 摩尔分数为 0.5 时, Si-TiO₂ 空心微球的 $k = 27.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 是 P25 的 1.25 倍. 对多相光催化反应而言, 光催化氧化的重要步骤之一是待降解物与催化剂的碰撞和在其表面的富集^[31,32]. 也就是说, 反应物首先要在催化剂表面发生预吸附, 且其吸附的比例与降解反应速率成正比. Si 掺杂所引起的 TiO₂ 空心微球比表面积和孔体积的增大使得其对 MB 的吸附增强, 导致 TiO₂ 活性点位附近溶液中的 MB 浓度相对较高, 因此有利于提高其光催化降解性能^[33]. 此外, 构成空心微球的 TiO₂ 纳米晶粒度的减小缩短了光生电子和空穴从 TiO₂ 体相内迁移到表面的距离, 光生电子与空穴之间的复合几率相应降低, 这也有利于提高光催化降解效率^[34]. 综上所述, Si-TiO₂ 空心微球的光催化效率显著升高.

2.6 光催化剂回收实验

光催化材料的回收也是一个重要的考察指标. 为了考察 Si-TiO₂ 空心微球从料浆中的分离情况, 将 0.3 g 的 Si-TiO₂ 空心微球或 P25 在气流的鼓泡带动下分散于 200 ml 水中, 通气搅拌 30 min 后, 开始静置沉降. 结果发现, 静置 4 h 后, Si-TiO₂ 空心微球已经近乎完全沉降在浆液底部, 上部为清亮透明的水; 而 P25 悬浮液中仅有少部分粉体沉淀下来, 仍保持

为乳白色混浊状, 即使将自然沉降的时间延长至 24 h, 也不能使之完全澄清. 这表明 Si-TiO₂ 空心微球的自沉降性很好, 采用简单的重力沉降便可以实现从料浆中的回收分离, 其回收性能明显优于 P25 光催化材料. 这与 Si-TiO₂ 空心微球所具有较大的颗粒度、较弱的布朗运动及良好的迁移能力相关^[35].

3 结论

以氟硅酸铵、氟钛酸铵和葡萄糖为原料, 采用一锅法制备了壳层具有不规则蠕虫型介孔孔道的 Si-TiO₂ 空心微球. 当 Si 掺杂摩尔分数为 0~0.5 时, Si-TiO₂ 空心微球对 MB 溶液的降解效率随着 Si 掺杂量的增加而显著提高, 至 0.5 时其光催化效率是 P25 的 1.25 倍. 这是由于随着 Si 掺杂量的增加, Si-TiO₂ 空心微球的比表面积和孔体积逐步增大, 以及微球壳层的 TiO₂ 晶粒度逐渐细化, 可降低光生电子与空穴间的复合. 采用重力沉降便可实现从料浆中分离出 Si-TiO₂ 空心微球, 有利于实际应用.

参 考 文 献

- 1 Byrne H E, Mazyck D W. *J Hazard Mater*, 2009, **170**: 915
- 2 Adán C, Bahamonde A, Martínez-Arias A, Fernández-García M, Pérez-Estrada L A, Malato S. *Catal Today*, 2007, **129**: 79
- 3 Gao Z Q, Yang S G, Sun C, Hong J. *Sep Purif Technol*, 2007, **58**: 24
- 4 Abellán M N, Bayarri B, Giménez J, Costa J. *Appl Catal B*, 2007, **74**: 233
- 5 Cao S, Yeung K L, Yue P L. *Appl Catal B*, 2006, **68**: 99
- 6 Song C, Yu W, Zhao B, Zhang H, Tang C, Sun K, Wu X, Dong L, Chen Y. *Catal Commun*, 2009, **10**: 650
- 7 Awati P S, Awate S V, Shah P P, Ramaswamy V. *Catal Commun*, 2003, **4**: 393
- 8 Yu H, Yu J, Cheng B, Lin J. *J Hazard Mater*, 2007, **147**: 581
- 9 Ao Y, Xu J, Fu D, Yuan C. *J Hazard Mater*, 2009, **167**: 413
- 10 Ao Y, Xu J, Fu D, Yuan C. *Catal Commun*, 2008, **9**: 2574
- 11 Li X X, Xiong Y J, Li Z Q, Xie Y. *Inorg Chem*, 2006, **45**: 3493
- 12 Yu J, Liu S, Yu H. *J Catal*, 2007, **249**: 59
- 13 Yu J G, Liu W, Yu H G. *Cryst Growth Des*, 2008, **8**: 930
- 14 Syoufian A, Inoue Y, Yada M, Nakashima K. *Mater Lett*, 2007, **61**: 1572
- 15 Yang H G, Zeng H C. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 3492
- 16 Caruso R A, Susha A, Caruso F. *Chem Mater*, 2001, **13**: 400
- 17 Sun X M, Liu J F, Li Y D. *Chem Eur J*, 2006, **12**: 2039
- 18 Ao Y, Xu J, Fu D, Yuan C. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, **118**: 382

- 19 Yu J G, Wang G H. *J Phys Chem Solids*, 2008, **69**: 1147
- 20 Li Z J, Hou B, Xu Y, Wu D, Sun Y H, Hu W, Deng F. *J Solid State Chem*, 2005, **178**: 1395
- 21 Ambrus Z, Mogyorósi K, Szalai Á, Alapi T, Demeter K, Dombi A, Sipos P. *Appl Catal A*, 2008, **340**: 153
- 22 Su Y, Chen S, Quan X, Zhao H, Zhang Y. *Appl Surf Sci*, 2008, **255**: 2167
- 23 Bao N, Wei Z, Ma Z, Liu F, Yin G. *J Hazard Mater*, 2010, **174**:129
- 24 Periyat P, Baiju K V, Mukundan P, Pillai P K, Warriar K G K. *Appl Catal A*, 2008, **349**: 13
- 25 Li G, Liu F, Zhang Z. *J Alloys Compd*, 2010, **493**: L1
- 26 Baiju K V, Periyat P, Pillai P K, Mukundan P, Warriar K G K, Wunderlich W. *Mater Lett*, 2007, **61**: 1751
- 27 Maeda M, Yamasaki S. *Thin Solid Films*, 2005, **483**: 102
- 28 Iwamoto S, Iwamoto S, Inoue M, Yoshida H, Tanaka T, Kagawa K. *Chem Mater*, 2005, **17**: 650
- 29 Xue M, Chen H, Ge J, Shen J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, **131**: 37
- 30 陈垚翰, 沈俊, 张昭. 催化学报 (Chen Y H, Shen J, Zhang Zh. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 356
- 31 Zhang F, Zhao J, Shen T, Hidaka H, Pelizzetti E, Serpone N. *Appl Catal B*, 1998, **15**: 147
- 32 刘正锋, 刘守新, 李晓辉, 王海亮, 李密. 化学通报 (Liu Zh F, Liu Sh X, Li X H, Wang H L, Li M. *Chemistry*), 2008, **71**: 755
- 33 Yu J G, Yu H G, Cheng B, Zhao X J, Yu J C, Ho W K. *J Phys Chem B*, 2003, **107**: 13871
- 34 Zhou M, Yu J, Cheng B. *J Hazard Mater*, 2006, **137**: 1838
- 35 Yu J, Yu X. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**: 4902