

氟掺杂纳米 TiO₂ 薄膜的低温制备及其光催化性能

陈艳敏, 钟 晶, 陈 锋, 张金龙

华东理工大学精细化工研究所, 结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 上海 200237

摘要: 以氟化铵为氟源, 采用水热法制得氟掺杂 TiO₂ (FTO) 溶胶, 并通过浸渍提拉法在低温下制备了 FTO 薄膜. 其中在 120 °C 下水热处理 10 h 所得的 TiO₂ 溶胶制备的薄膜均匀透明, 具有较高的光催化活性. 氟掺杂后的 TiO₂ 晶粒尺寸并未发生明显变化, 但薄膜的光催化活性显著升高. F/Ti 摩尔比为 0.01 时, FTO 薄膜的光催化活性最高, 比 TiO₂ 薄膜的活性升高了 23%. X 射线光电子能谱结果表明, 氟掺杂 TiO₂ 中的氟离子存在晶格取代掺杂和表面化学吸附两种形式. 这两种氟离子的共同作用是 FTO 薄膜光催化活性升高的主要原因.

关键词: 氟; 掺杂; 二氧化钛; 薄膜; 光催化; 罗丹明 B; 降解

中图分类号: O643

文献标识码: A

Low-Temperature Preparation and Photocatalytic Performance of F-Doped Nanosized TiO₂ Thin Film

CHEN Yanmin, ZHONG Jing, CHEN Feng*, ZHANG Jinlong

Key Laboratory for Advanced Materials and Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Abstract: F-doped TiO₂ (FTO) sol was prepared using NH₄F as the fluorine precursor by a hydrothermal method. FTO thin film was then prepared via dip-coating. The TiO₂ thin film prepared from the TiO₂ sol that was hydrothermally treated at 120 °C for 10 h had preferable transparency and high photocatalytic activity. F doping did not significantly change the grain size of TiO₂ but greatly enhanced the photocatalytic activity of the TiO₂ film. The optimal doping concentration of F corresponded to F/Ti molar ratio of 0.01. The photocatalytic activity of the FTO thin film was 23% higher than that of TiO₂ thin film. X-ray photoelectron spectroscopy results showed that there were two forms of F element in the FTO thin film: surface chemically adsorbed F and substituent lattice F. Both surface adsorbed F and substituent lattice F played a role in the photocatalytic activity enhancement of the FTO thin film.

Key words: fluorine; doping; titanium dioxide; thin film; photocatalysis; rhodamine B; degradation

溶胶-凝胶法是目前制备多孔 TiO₂ 薄膜的主要方法^[1~5]. 该法工艺简单, 原材料价格低廉, 可以在低温下制备高纯度、透明和化学成分均一的纳米 TiO₂ 薄膜^[5~8]. 但由于结晶不完全, 其光催化活性一般较低^[2,9]. 近年来, 人们发现利用 F 离子对 TiO₂ 表面进行修饰可大大改善薄膜的光催化性能. 化学吸附到 TiO₂ 表面的 F 离子, 可以在紫外光照射下促进羟基自由基生成, 从而可提高苯酚和酸性橙 7 等底物的降解^[10~12]. 光致亲水性测试结果表明, 表面氟化可增加薄膜在紫外光照射下表面水接触角的降低速率^[13].

因此, 人们开始尝试以氟掺杂 TiO₂^[14~18]. Hattori 等^[15] 以三氟乙酸为氟源采用溶胶-凝胶法制备了氟掺杂 TiO₂ 薄膜. Xu 等^[17] 用 NH₄F 作为氟源低温下制备了氟掺杂纳米 TiO₂ 薄膜. 研究表明, 氟掺杂的 TiO₂ 薄膜在紫外和太阳光下光催化活性明显提高.

本文采用改进的溶胶-凝胶法制备了锐钛矿和板钛矿两种晶型并存的 TiO₂ 水溶胶, 并以 NH₄F 为氟源, 在不同水热条件下制备了氟掺杂的纳米 TiO₂ (FTO) 薄膜. 同时通过紫外光照射光催化降解罗丹明 B (RhB) 实验, 考察了 FTO 薄膜的光催化性能.

收稿日期: 2009-07-09.

联系人: 陈 锋. Tel/Fax: (021)64252062; E-mail: fengchen@ecust.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20777015).

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 FTO 溶胶的制备

将 5.4 ml 钛酸四丁酯 (CP, 上海凌峰化学有限公司) 加入到 20 ml 二次蒸馏水中, 搅拌反应 2 h. 将得到的沉淀过滤, 反复洗涤后转移至三口烧瓶中, 加入 100 ml 二次蒸馏水和 1.5 ml 浓硝酸 (AR, 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司), 于 80 °C 搅拌 4 h, 即得到透明的 TiO₂ 溶胶. 向 TiO₂ 溶胶中加入不同量的 NH₄F (AR, 上海凌峰化学有限公司), 使得 $n(\text{F})/n(\text{Ti})$ 分别为 0.005, 0.01, 0.03 和 0.05, 在 120~160 °C 下水热反应 6~18 h, 即得 FTO 溶胶. 不同 F/Ti 摩尔比的 FTO 样品记为 FTO- x , 其中 x 为溶胶中 F 和 Ti 的摩尔比.

1.1.2 FTO 薄膜的制备

于室温下, 分别在 TiO₂ 和 FTO 溶胶中用浸渍提拉法在洁净玻璃基底 (25 mm × 75 mm) 上提拉成膜, 控制提拉速率为 1.0 mm/s, 涂膜面积 25 mm × 50 mm, 将湿膜于 100 °C 干燥 2 h, 即制得 TiO₂ 及 FTO 薄膜.

1.2 催化剂的表征

由于直接对薄膜材料进行检测存在困难, 故本文采用 X 射线衍射 (XRD)、紫外-可见漫反射光谱 (DRS UV-Vis) 以及 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 TiO₂ 及 FTO 粉体进行检测. 所用样品通过将相应的溶胶减压蒸除水分后真空 (100 °C) 干燥得到.

XRD 分析采用日本 Rigaku D/Max 型 X 射线衍射仪. Cu K α 线 ($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$), Ni 滤光片, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描范围 10°~80°, 扫描速率 8°/min. DRS UV-Vis 谱在美国 Varian Cary500 型紫外-可见分光光度计上测定, 以 BaSO₄ 为参比, 测量范围 200~800 nm. XPS 利用 PHI 5000C ESCA System 型 X 射线光电子能谱仪进行检测. Al 靶, 电压 14.0 kV, 功率 250 W, 真空优于 10 nPa. 以 C 1s ($E_b = 284.6\ \text{eV}$) 为基准进行校正, 采用 AugerScan3.21 软件进行数据分析.

1.3 催化剂的光催化活性评价

薄膜的光催化活性通过 RhB 在紫外光下的降解反应评价. 采用 300 W 的高压汞灯 (上海亚明) 作为光源, 以 100 ml 石英试管为反应器. 将薄膜浸没在 60 ml 的 5 mg/L RhB 水溶液中, 保持薄膜表面垂直面向光源, 距离光源中心 15 cm. 光照前, 样品先在黑暗中预吸附 30 min. 光照后, 每 30 min 取一次样. RhB 的

降解率通过测定溶液在 $\lambda = 553\ \text{nm}$ 处吸光度的变化 (Cary 100 型紫外-可见分光光度计) 计算得到.

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 溶胶制备条件的优化

2.1.1 水热处理温度的影响

用于涂膜的 TiO₂ 溶胶对所制 TiO₂ 薄膜的机械强度和光催化活性的影响很大. 表 1 为水热处理温度 (水热处理时间 10 h) 对 TiO₂ 溶胶及薄膜形貌的影响. 由表可见, 未经水热处理或水热温度在 120 °C 以下得到的溶胶较为稳定, 可放置 2 个月以上而不发生沉淀, 所制备的 TiO₂ 薄膜均匀透明. 水热处理温度为 140 °C 时溶胶中出现少量的白色沉淀, 所制备的 TiO₂ 薄膜表面不均匀, 有少量颗粒状突起. 当水热温度升高到 160 °C 时, 溶胶中出现大量的白色沉淀, 所制备的 TiO₂ 薄膜则主要由颗粒状物质组成.

表 1 水热处理温度对 TiO₂ 溶胶及 TiO₂ 薄膜形貌的影响
Table 1 Effect of hydrothermal treatment temperature on morphology of TiO₂ sol and TiO₂ film

$t/^\circ\text{C}$	TiO ₂ sol	TiO ₂ film
—	transparent, stable	homogeneous, transparent
100	semi-transparent, stable	homogeneous, transparent
120	milky, stable	homogeneous, transparent
140	milky with some WP	with some graininess
160	milky with WP	heterogeneous, graininess

WP: white precipitate.

图 1 为不同水热温度下制备的 TiO₂ 溶胶粉体的 XRD 谱. 由图可见, 各 TiO₂ 样品均含有明显的锐钛

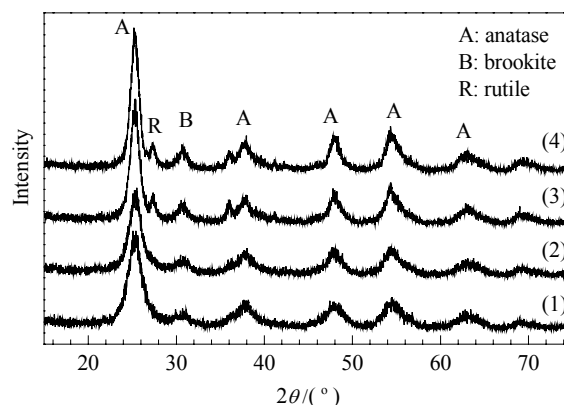


图 1 不同温度下水热处理 10 h 后制得的 TiO₂ 溶胶 (粉体) 的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of TiO₂ sol (powder) hydrothermally treated at different temperatures for 10 h. (1) 100 °C; (2) 120 °C; (3) 140 °C; (4) 160 °C.

矿 ($2\theta=25.4^\circ, 38.0^\circ, 48.0^\circ, 54.7^\circ$ 和 63.1°) 和板钛矿的特征峰 ($2\theta=31^\circ$)。随着水热温度的升高, 锐钛矿和板钛矿的衍射峰均逐渐增强, 说明水热温度的升高有利于锐钛矿和板钛矿晶型的完善。当水热温度升高到 140°C 时, 还出现了金红石相的 TiO_2 。

在溶胶-凝胶法合成 TiO_2 过程中, TiO_2 的晶型会因体系的 pH 值^[19,20]以及络合阴离子^[20]而异, 如强酸性条件有利于金红石相的生成, 而中性条件有利于锐钛矿的形成。在钛源的水解和聚合过程中, 存在 $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ /金红石和 $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ /锐钛矿的热力学平衡。当体系 pH 值为 $0.0\sim 1.5$ 时, 随着钛离子浓度的变化, $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, 金红石和锐钛矿三者之间的势能存在 $\mu_r < \mu_i < \mu_a$ 或 $\mu_r < \mu_a < \mu_i$ 的关系 (μ_r , μ_a 和 μ_i 分别为金红石、锐钛矿和 $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ 的化学势能)。根据奥斯特瓦尔德阶段定律, 前一条件下 $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ 缩聚形成金红石, 而后一条件下生成和 $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ 势能更为接近的亚稳相锐钛矿^[21]。在本文中, 水热温度的升高有利于体系中离子的溶解, 降低了 $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ 在体系中的化学势能。因此, 当水热温度高于 140°C 时, 产物中出现金红石。 TiO_2 溶胶的晶粒粒径可通过 Scherrer 公式计算; 锐钛矿、金红石和板钛矿的含量根据文献 [22] 方法计算, 所得结果列于表 2。由表可以看出, 随着水热温度的升高, 锐钛矿的平均粒径逐渐增大。但总的来说, 此法制备的 TiO_2 的粒径 ($< 9.0\text{ nm}$) 较小。

表 2 不同温度下水热处理 10 h 制得的 TiO_2 的晶型及晶粒大小

Table 2 Crystal phases and average crystallite size of TiO_2 heated at different hydrothermal temperatures for 10 h

$t/^\circ\text{C}$	Composition (%)			D/nm
	Anatase	Brookite	Rutile	
100	62.8	37.2	—	5.5
120	58.9	41.1	—	6.2
140	53.5	31.4	15.1	7.8
160	56.7	30.4	12.9	8.9

D: average grain size of anatase.

2.1.2 水热处理时间的影响

由于 140°C 以上水热条件制得的膜外观形貌变差, 因此在 120°C 对溶胶进行水热处理。图 2 为 120°C 下水热处理不同时间制得的 TiO_2 溶胶的 XRD 谱。由图可知, TiO_2 样品均由锐钛矿和板钛矿组成。随着水热处理时间的延长, 锐钛矿和板钛矿的峰逐渐增强, 说明水热处理时间的增加有利于锐钛矿和板钛

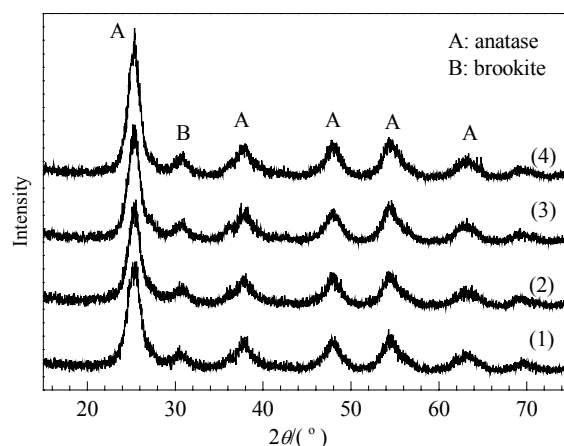


图 2 在 120°C 下水热处理不同时间制备的 TiO_2 溶胶 (粉体) 的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of TiO_2 sol (powder) hydrothermally treated at 120°C for different time. (1) 6 h; (2) 10 h; (3) 14 h; (4) 18 h.

矿晶型的完善。水热处理 6, 10, 14 和 18 h 所得 TiO_2 溶胶的粒径分别为 5.8, 6.2, 6.5 和 6.7 nm。随着水热处理时间的延长, TiO_2 粒径逐渐增大。

图 3 为溶胶水热处理时间对所制备 TiO_2 薄膜光催化活性的影响。由图可以看出, 随着溶胶水热处理时间的延长, TiO_2 膜对 RhB 降解的光催化活性先升高后降低。其中, 在 120°C 水热处理 10 h 时 TiO_2 膜具有最高的活性。这是由于 TiO_2 的结晶度逐渐增加, 粒径逐渐增大。尽管晶型的完善提高了 TiO_2 的光催化活性, 但粒径增大导致 TiO_2 的比表面积减小, 表面活性中心减少, 从而降低了 TiO_2 的催化活性。可见, 水热 10 h 之后制备的 TiO_2 具有合适的晶型和粒径, 因而活性最高。

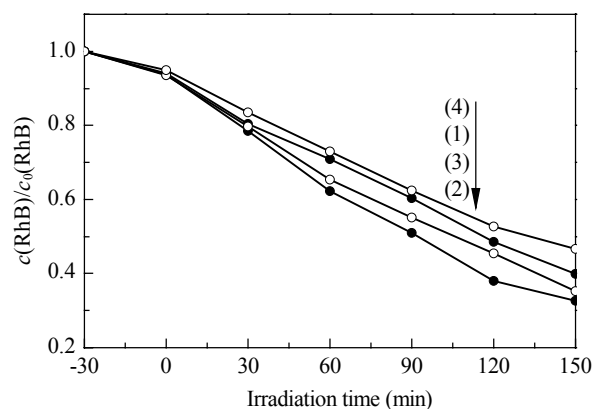


图 3 TiO_2 膜在紫外光下催化降解 RhB

Fig. 3. Photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) under UV with TiO_2 film hydrothermally treated at 120°C for different time. (1) 6 h; (2) 10 h; (3) 14 h; (4) 18 h.

2.2 FTO 薄膜的特性

2.2.1 氟掺杂对 TiO₂ 晶型及光学特性的影响

用于制备 FTO 膜的溶胶均在 120 °C 水热处理 10 h. 图 4 为 TiO₂ 以及 FTO 的 XRD 和 DRS UV-Vis 谱. 由图 4(a) 可见, 氟掺杂后催化剂仍为锐钛矿和板钛矿混晶, 各衍射峰的强度变化不大. 计算得出 TiO₂, FTO-0.01, FTO-0.03 和 FTO-0.05 催化剂的粒径分别为 6.2, 6.1, 6.0 和 5.9 nm. 可见, 氟的掺杂稍稍抑制了 TiO₂ 粒径的长大. 由图 4(b) 所示的 UV-Vis 谱可见, FTO 膜和纯 TiO₂ 膜具有几乎相同的光学吸收, 表明氟的掺杂并没有明显改变 TiO₂ 的光学吸收边缘, 与 Yamaki 等^[23] 的报道一致. 这是由于 TiO₂ 中氟掺杂形成的杂质能级由 F 2*p* 组成, 位于 TiO₂ 的价带下方, 和 TiO₂ 的禁带没有任何直接的重叠, 因而未增加 TiO₂ 在可见光区的吸收.

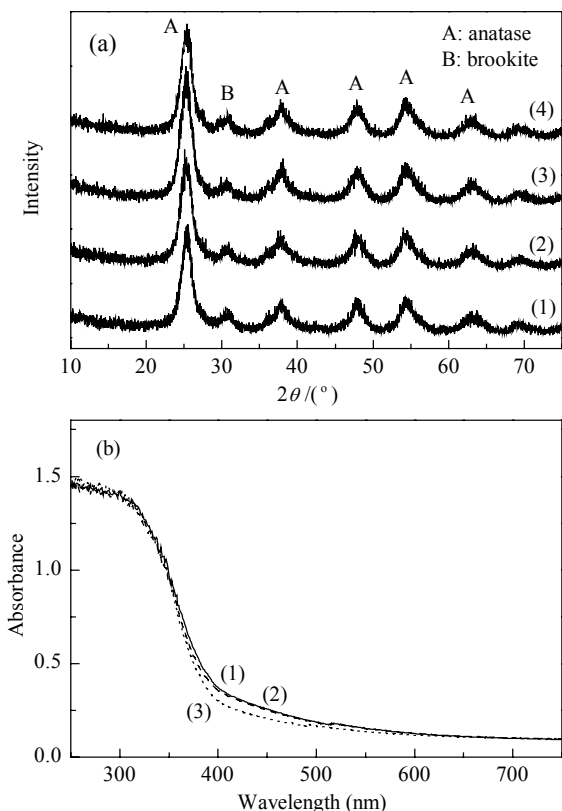


图 4 TiO₂ 和 FTO 的 XRD 谱及紫外-可见漫反射光谱

Fig. 4. XRD patterns (a) and DRS UV-Vis spectra (b) of different samples. (1) TiO₂; (2) FTO-0.01; (3) FTO-0.03; (4) FTO-0.05. The number after FTO means the $n(F)/n(Ti)$ value in the TiO₂ sol.

2.2.2 FTO 中 F 的状态

图 5 是 TiO₂ 和 FTO-0.01 样品的 XPS 全谱和精细谱. 由图 5(a) 可以看出, 除 Ti, O 和 C 三种元素之外,

FTO-0.01 中还存在少量的 F 和 N 元素. C 元素来自 XPS 测试时含碳物质的污染或由于含碳前驱体的不完全去除. 根据 XPS 结果计算得到的 FTO-0.01 中 F 和 Ti 的摩尔比为 0.040, 明显大于理论计量比. 这是由于 F 除了以掺杂形式进入 TiO₂ 晶格之外, 还能以物理或化学吸附形式分布在 TiO₂ 表面.

由图 5(b) 可以看出, F 1*s* 的精细谱由两部分组成, 一部分位于 684.4 eV 处, 由化学吸附在 TiO₂ 微粒表面的 F 离子所产生^[10,14,24], 另一部分在 688.6 eV 处, 可认为是氟取代 TiO₂ 晶格氧原子所产生^[9,10,24]. 这表明氟掺杂到 TiO₂ 的晶格. 可见, FTO 中的氟存在掺杂和表面吸附两种形式^[10,24,25]. 由图 5(c) 所示的 Ti 2*p* 的 XPS 精细谱可以看出, 纯 TiO₂ 的 Ti 2*p*_{3/2} 和 Ti 2*p*_{1/2} 的结合能分别为 456.0 和 461.8 eV, 而 FTO-0.01 中则分别为 458.4 和 464.2 eV, 略大于文献 [26] 报道的表面氟化的 TiO₂ 的结合能 (分别为 458.1 和 463.9 eV). 由于 F 原子电负性比 O 原子的大, Ti 与 F 成键后, 成键轨道中电子更多地从 Ti 原子转移至 F 原子, 使得 Ti 原子的电子云密度减小, 相应的结合能升高. 在氟掺杂的 TiO₂ 中, 除了表面氟化的过程中 F 离子取代表面羟基形成 Ti-F 键外, 还有 F 原子取代部分晶格 O 原子形成的 Ti-F 键. 因此, FTO-0.01 的 Ti 2*p* 结合能大于表面氟化的 TiO₂ 的, 这也进一步证实了氟掺杂到了 TiO₂ 的晶格中. 由图 5(d) 所示的 TiO₂ 和 FTO-0.01 的 O 1*s* 的 XPS 谱可见, 各样品均包含两个峰: 在 TiO₂ 膜中在 530.1 和 532.4 eV 处; 在 FTO-0.01 膜中分别在 529.9 和 532.6 eV 处. 其中 530 eV 左右的峰归属于 TiO₂ 晶格氧, 即 Ti-O 键中 O 1*s* 的峰, 而 532 eV 左右处较宽的峰可归属为羟基氧^[27,28].

TiO₂ 和 FTO-0.01 中两种形式的氧的百分含量列于表 3. 由表可见, 在 TiO₂ 中, 晶格氧与表面羟基氧的原子数比为 53.5:46.5, 而在 FTO-0.01 中为 74.8:25.2. 还可以看出, 氟掺杂后晶格氧的 XPS 信号强度变化不大, 但表面羟基氧的却急剧减弱. 这表明氟的掺杂降低了 TiO₂ 晶体的表面羟基数量. 这是由于氟掺杂过程中, TiO₂ 表面发生了显著的 Ti-OH 与 F 离子作用生成 Ti-F 的反应, 即 F 离子的表面化学吸附, 从而大大降低了 TiO₂ 的表面羟基含量. 由于受到 F 离子负电场的影响, FTO-0.01 的 O 1*s* 结合能有所下降. 由于掺杂的氟离子主要分布在表面, 因此表面羟基的 O 1*s* 结合能的变化尤其显著, 为 0.8 eV.

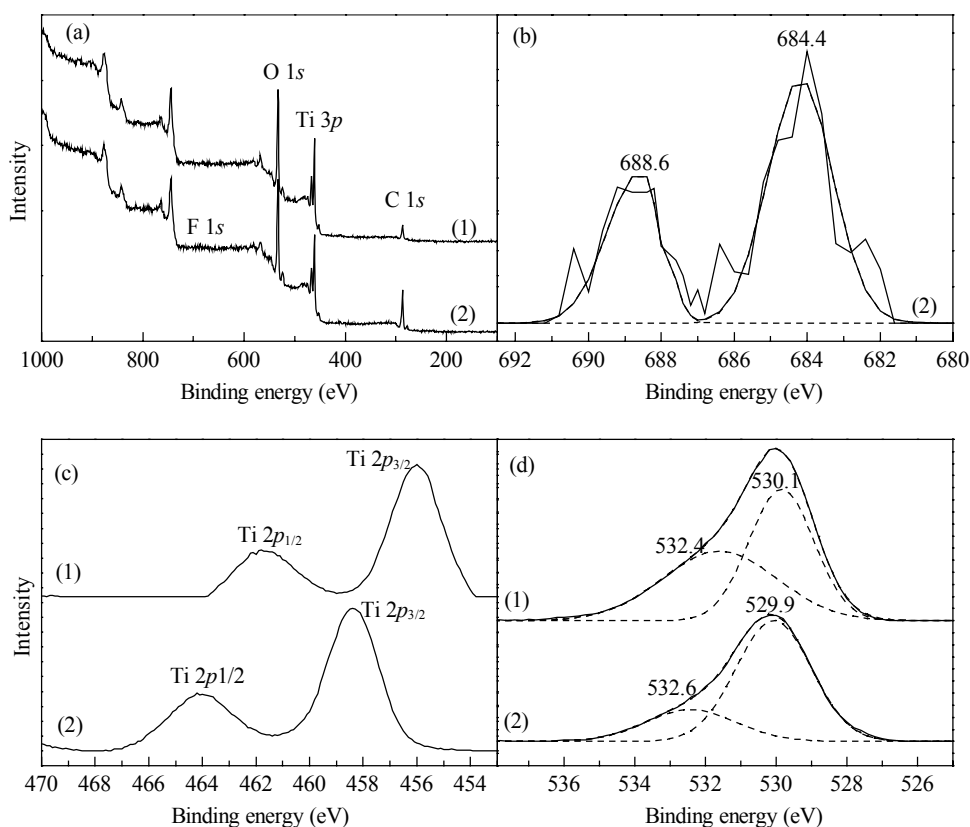
图 5 TiO_2 和 FTO-0.01 的 XPS 全谱以及 F 1s, Ti 2p 和 O 1s 精细谱

Fig. 5. XPS survey spectra (a) and the F 1s (b), Ti 2p (c), and O 1s (d) fine spectra of TiO_2 and FTO-0.01. (1) TiO_2 ; (2) FTO-0.01.

表 3 氟掺杂前后 O 1s 峰分析

Table 3 Analysis of O 1s peak of TiO_2 and F-doped TiO_2 samples

Sample	Binding energy (eV)		Relative peak area		Relative atomic content	
	Lattice oxygen	Hydroxyl oxygen	Lattice oxygen	Hydroxyl oxygen	Lattice oxygen	Hydroxyl oxygen
TiO_2	530.1	532.4	133729	116366	0.535	0.465
FTO-0.01	529.9	532.6	125272	42105	0.748	0.252

2.2.3 FTO 薄膜的光催化活性

图 6 为氟掺杂量对 TiO_2 薄膜光催化活性的影响。由图可见,无催化剂存在时,RhB 均相溶液的光化学氧化过程较慢,反应 150 min 时的降解率仅为 16.5%。适量的氟掺杂可以有效地提高 TiO_2 薄膜的光催化活性。FTO-0.01 膜的光催化活性最高,在 150 min 内 RhB 的降解率达到 90.2%,比 TiO_2 薄膜的提高了 23%。但继续增加氟的掺杂量,FTO 薄膜的活性反而下降,FTO-0.05 薄膜的活性降至与 TiO_2 薄膜的相近。

综上所述,在 FTO 薄膜中 F 离子存在化学吸附(即表面氟化)和掺杂两种形式,后者即置换了晶格氧原子的 F 离子。表面氟化能够促进自由的羟基自由基($\cdot\text{OH}_{\text{free}}$)的生成,从而提高了 TiO_2 薄膜的光催

化活性^[10–12,29,30]。而掺杂的 F 离子取代晶格氧原子与相邻的两个 Ti 离子配位,在取代位产生了一个多余的电子,能够形成能级缺陷。这一能级缺陷的位置要低于 TiO_2 导带,能够通过捕获光生载流子影响 FTO 薄膜中光生载流子的迁移和复合过程。这两种作用结合在一起导致在低的氟掺杂浓度下,可以显著改善 TiO_2 薄膜的光催化活性。但当氟的掺杂量过高(F/Ti 摩尔比大于 0.01)时,表面羟基大量地被 F 取代,形成的 Ti–F 会导致粒子表面的 Zeta 电位呈负电性^[10]。负的表面电势在一定程度上可以阻止光生电子有效地向表面迁移,从而增加了电子和空穴在薄膜内部缺陷位复合的几率,导致薄膜的光催化活性下降。

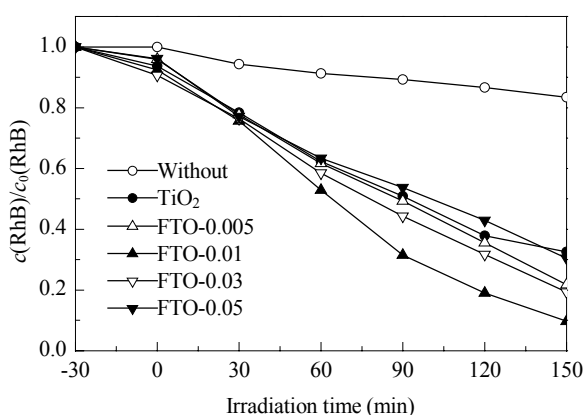


图 6 氟掺杂量对 TiO₂ 膜光催化活性的影响

Fig. 6. Effect of F doping amount on photocatalytic activity of FTO films.

3 结论

将 NH₄F 和 TiO₂ 溶胶进行水热处理可以制得 FTO 溶胶. 氟离子以表面化学吸附和晶格掺杂两种形式存在. 氟掺杂并未明显改变 TiO₂ 纳米粒子的晶型、粒径和光吸收性能, 但以晶格形式掺杂的氟离子形成的能级缺陷通过对光生载流子的捕获影响 FTO 薄膜中光生载流子的动力学, 而表面化学吸附氟离子增加了羟基自由基的生成. 氟掺杂可以进一步提高薄膜的光催化活性: 当 F 和 Ti 摩尔比为 0.01 时, FTO 薄膜光催化活性最高, 比 TiO₂ 薄膜提高了 23%.

参 考 文 献

- 1 张长远, 何斌, 张金龙. 感光科学与光化学 (Zhang Ch Y, He B, Zhang J L. *Photogr Sci Photochem*), 2004, **22**: 66
- 2 Ge L, Xu M X, Sun M, Fang H B. *Mater Res Bull*, 2006, **41**: 1596
- 3 Yuan Zh F, Zhang J L, Li B, Li J Q. *Thin Solid Films*, 2007, **515**: 7091
- 4 Lu C H, Hu C Y, Wu C H. *J Hazard Mater*, 2008, **159**: 636
- 5 张金龙, 陈锋, 何斌. 光催化. 上海: 华东理工大学出版社 (Zhang J L, Chen F, He B. *Photocatalysis*. Shanghai: East China Univ Sci Technol Press), 2004. 166
- 6 鲍兴旺, 张金龙, 梁学海, 黄家祯, 张利中. 物理化学学报 (Bao X W, Zhang J L, Liang X H, Huang J Zh, Zhang L Zh. *Acta Phys-Chim Sin*), 2005, **21**: 69
- 7 燕姗姗, 吴连弟, 陈锋, 张金龙. 物理化学学报 (Yan Sh Sh, Wu L D, Chen F, Zhang J L. *Acta Phys-Chim Sin*), 2007, **23**: 414
- 8 张永彬, 赵景畅, 莫威, 吴兴惠. 功能材料 (Zhang Y B, Zhao J Ch, Mo W, Wu X H. *J Funct Mater*), 2001, **32**: 310
- 9 黄冬根, 廖世军, 党志. 化学学报 (Huang D G, Liao Sh J, Dang Zh. *Acta Chim Sin*), 2006, **64**: 1805
- 10 Park H, Choi W. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 4086
- 11 Minero C, Mariella G, Maurino V, Pelizzetti E. *Langmuir*, 2000, **16**: 2632
- 12 Minero C, Mariella G, Maurino V, Vione D, Pelizzetti E. *Langmuir*, 2000, **16**: 8964
- 13 Chen Y M, Chen F, Zhang J L. *Appl Surf Sci*, 2009, **255**: 6290
- 14 Yu J C, Yu J, Ho W, Jiang Z, Zhang L. *Chem Mater*, 2002, **14**: 3808
- 15 Hattori A, Tada H. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2001, **22**: 47
- 16 Li D, Haneda H, Labhsetwar N K, Hishita S, Ohashi N. *Chem Phys Lett*, 2005, **401**: 579
- 17 Xu J J, Ao Y H, Fu D G, Yuan C W. *Appl Surf Sci*, 2008, **254**: 3033
- 18 Zhou J K, Lü L, Yu J Q, Li H L, Guo P Z, Sun H, Zhao X S. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 5316
- 19 Weng C C, Hsu K F, Wei K H. *Chem Mater*, 2004, **16**: 4080
- 20 Cheng H, Ma J, Zhao Z, Qi L. *Chem Mater*, 1995, **7**: 663
- 21 Yamabi S, Imai H. *Chem Mater*, 2002, **14**: 609
- 22 Zhang H Z, Banfield J F. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 3481
- 23 Yamaki T, Umebayashi T, Sumita T, Yamamoto S, Maekawa M, Kawasuso A, Itoh H. *Nucl Instr Meth Phys Res B*, 2003, **206**: 254
- 24 Pan J H, Zhang X, Du A J, Sun D D, Leckie J O. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 11256
- 25 Tang J W, Quan H D, Ye J H. *Chem Mater*, 2007, **19**: 116
- 26 Dong X, Tao J, Li Y Y, Zhu H. *Appl Surf Sci*, 2009, **255**: 7183
- 27 Sanjinés R, Tang H, Berge H, Gozzo F, Margaritondo G, Levy F. *J Appl Phys*, 1994, **75**: 2945
- 28 李宗威, 朱永法. 化学学报 (Li Z W, Zhu Y F. *Acta Chim Sin*), 2003, **61**: 1484
- 29 Kim H, Choi W. *Appl Catal B*, 2007, **69**: 127
- 30 Park J S, Choi W. *Langmuir*, 2004, **20**: 11523