

文章编号: 1000-324X(2008)03-0464-07

活性炭负载 N 掺杂可见光型 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y/\text{AC}$ 光催化剂的制备及性能研究

陈孝云, 刘守新, 张显权

(东北林业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 将活性炭负载与 N 掺杂有效结合, 采用酸催化水解法在粉状活性炭 (AC) 表面合成 TiO_2 前驱体, 在 NH_3/N_2 气氛中程序升温处理制得 N 掺杂 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y/\text{AC}$ (TON/AC) 光催化剂. 以苯酚为模型物, 考查了 TON/AC 紫外光区、可见光区及太阳光下催化活性以及分离性能、使用寿命. 采用 XPS、XRD、DRS、FTIR、SEM、低温氮物理吸附对光催化剂的表面特征、吸光特性、晶相结构等进行表征. 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 TON/AC 在紫外光区、可见光区及太阳光下均表现出较高的活性. 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 450~550nm, 诱发 TiO_2 可见光催化活性. AC 负载可降低 TiO_2 团聚体的尺寸, 增加催化剂比表面积, 为光催化降解提供高浓度环境, 从而提高光催化效率同时还可改善催化剂分离性能, 提高催化剂使用寿命.

关键词: TiO_2 ; N 掺杂; 活性炭; 光催化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Preparation and Properties of Activated Carbon Supported Nitrogen Doped Visible-light Response $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y/\text{AC}$ Photocatalysts

CHEN Xiao-Yun, LIU Shou-Xin, ZHANG Xian-Quan

(College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: An efficient visible-light response composite photocatalyst $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y/\text{AC}$ was prepared by calcination of the mixture of TiO_2 precursor made by acid catalyzed hydrolysis method and activated carbon (AC) in NH_3/N_2 atmosphere. Photocatalytic activity was investigated through the photocatalytic degradation of phenol. The separability of TON/AC was determined by gravity sedimentation. X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, diffuse reflectance spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope and N_2 adsorption isotherm were used for catalyst characterization. The results show that anion N is incorporated into TiO_2 lattice and substitutes part of O. TON/AC with suitable N-doping exhibits high activity under ultraviolet light, visible light and solar light irradiation. Also, TON/AC exhibits better decantability and less deactivation. Doped-N can form a new band gap above the valence band of TiO_2 which can extend the adsorption edge to 450–550nm. In addition, Activated carbon support is beneficial to the high dispersion and large surface area of N-doped TiO_2 .

Key words: TiO_2 ; nitrogen doped; activated carbon; photocatalytic

1 引言

重的水、空气、土壤等环境污染还存在问题: 光催化剂光谱响应范围 $<387\text{nm}$, 对太阳能利用率低^[1-4],

目前, 利用 TiO_2 光催化氧化技术解决日益严

收稿日期: 2007-05-30, 收到修改稿日期: 2007-08-28

基金项目: 教育部新世纪优秀人才资助计划; 教育部博士点基金 (20050225006); 国家自然科学基金 (30400339)

作者简介: 陈孝云 (1981-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 刘守新. E-mail: liushouxin@126.com

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。

N 掺杂在提高 TiO_2 可见光响应能力方面表现出较好的效果^[5,6,9]。Asahi 等^[12]利用 TiO_2 与 N_2 反应制备了 $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ 光催化材料, 该材料表现出良好的可见光敏感性, 但由于其采用的前驱体 - 锐钛矿型 TiO_2 已经过一次高温煅烧, 再经二次高温掺 N, 粉体易发生烧结, 降低了 $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ 光催化活性。Sato 等^[13]通过 NO_x 掺 N, Saha 等^[14]用 TiN 氧化的方法也制备了 $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ 可见光响应催化剂, 但存在制备效率低、成本高等缺点。因此传统化学方法对其进行 N 掺杂效果均不甚理想。Liu 等研究表明^[5,15], 酸催化水解法是制备高活性 N、S 掺杂可见光响应 TiO_2 的一种有效途径。

将 TiO_2 与吸附剂活性炭结合, 通过活性炭所提供的高浓度环境来提高 TiO_2 光催化降解有机及无机污染物的速度, 表现出良好的效果^[16-19], 而且活性炭的存在还可改善 TiO_2 分离性能, 抑制 TiO_2 失活提高使用寿命^[16,18], 抑制 TiO_2 晶粒生长, 提高相转变温度^[20-22]。

为了提高 TiO_2 的光催化活性, 改善分离性能、提高使用寿命, 拓宽光响应波长范围, 提高对太阳光的利用率。本工作试图将 AC 负载与 N 掺杂有机相接合, 以期制备一种宽光谱响应范围, 易分离、不易失活的新型高效光催化剂。

2 实验部分

2.1 光催化剂制备

采用酸催化水解法在粉状 AC(粒径 $\phi < 100$ 目, $S_{\text{BET}}=1150\text{m}^2/\text{g}$) 表面合成 TiO_2 前驱体^[23]。将 1.0g 前驱体移入 $\phi 2.5\text{cm}$ 的管式石英反应器, 将 $\text{N}_2(20\text{mL}/\text{min})$ 通入氨水中, 携带 NH_3 进入石英反应器, 以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度升温煅烧, 尾气用酸吸收。通过调节煅烧时间和通气量来制备不同 N 掺量的 $\text{TiO}_2\text{-xN}_y/\text{AC}$ 光催化剂(标记为 $\text{TON}/\text{AC}-n$, 其中 $n(n=2、3、4、5、6$ 为煅烧时间, h); AC 质量分数为 5%)。空白对照样 TiO_2/AC 及 TiO_2 在相同条件下, N_2 不通过氨水直接通入石英反应器制得。对照样 $\text{TiO}_2\text{-xN}_y$ 光催化剂(标记为 $\text{TON}-n$, 其中 n 为煅烧时间, h)除不加 AC 外, 制备方法与 TON/AC 相同。

2.2 光催化剂活性测试

光催化反应在自制石英 / 玻璃夹套式反应器($r_{\text{内}}=65\text{mm}$, $V=250\text{mL}$) 中进行^[5], 石英 / 玻璃管

内置 8W 低压汞灯($\lambda_{\text{ML}}=365\text{nm}$)为紫外光光源或 350W 球型氙灯($\lambda_{\text{ML}}=500\text{nm}$, 以玻璃滤光管滤去 $\lambda < 450\text{nm}$ 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 $25\pm 1^\circ\text{C}$, 反应器外层以铝箔包覆, 以避免其他光干扰。在光催化反应开始前, 避光磁力搅拌 30min, 以使 0.05g/L 的苯酚水溶液在光催化剂表面达到吸附平衡, 并以 80mL/min 速度通入空气, 起搅拌和补充溶解氧作用, 催化剂用量为 1.0g/L。每 20min 取样 5mL, 离心分离, 取上层清液以 TU-1900 型紫外 - 可见分光光度计于 270nm 处测量吸光度, 根据郎伯 - 比尔定律定量苯酚浓度。

太阳光活性测试: 称 0.1g 催化剂倒入 $\phi 15\text{cm}$ 的平皿, 加 0.05g/L 的苯酚溶液 100mL, 在磁力搅拌下吸附 30min, 然后用保鲜膜封住平皿口, 置于楼顶, 放在阳光下照射。时间: 2006 年 09 月 20 日, 8:50~17:00, 温度 $23\sim 14^\circ\text{C}$ 。光催化剂使用寿命测试与活性测试方法相同, 催化剂反应 40min 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^[16]。

2.3 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 TON/AC 的表面组成、化学态及元素含量, X 射线源采用 $\text{Al K}\alpha(h\nu=1486.6\text{eV})$ 射线, 采用污染碳 $\text{C1s}(E_{\text{a}}=284.6\text{eV})$ 作能量校正。利用日本理学 D/max-r B 型 X 射线衍射仪分析 TON/AC 粉体晶型结构。测定条件为: 室温 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 管电压 45kV, 管电流 40mA。根据 Scherrer 公式计算晶粒平均尺寸。利用紫外可见漫反射光谱分析 TON/AC 粉末的能带结构以及对光的吸收性能, DRS 的测试在装有积分球的 TU-1900 型紫外可见分光光度计上进行, 以 BaSO_4 (分析纯)做参比。利用美国尼力高公司生产的 MANGNA560 型傅立叶变换红外光谱仪研究 TON/AC 界面变化情况, 采用 KBr 压片法。利用 QUATA200 扫描电镜观察 TON/AC 粒子形貌与大小。利用 ST-2000 比表面孔径测定仪测定 TON/AC 催化剂比表面积, 测定条件为: 液氮温度 (77K) 下 N_2 吸附, 以 Al_2O_3 做参比。

3 结果和讨论

3.1 光催化剂物相结构

图 1 为 TiO_2/AC 在 500°C 下掺 N 4h 所得样品的 XPS 谱图。图 1(a) 中出现了 $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$ 、 $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ 、 Ti_{2s} 、 Ti_{3s} 、 Ti_{3p} 、 O_{1s} 、 N_{1s} 和 C_{1s} 谱峰。其中 1115.1 和 984.6eV 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 396.3eV 出现了一个新的 N_{1s} 峰, 401.8eV 为催化剂表面吸附 N_2 的 N_{1s} 峰^[24], 由此可见 N 原子通过化学键与 TiO_2 相结合. 表 1 为不同 N 掺量的 TON/AC 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 O 含量减少, Ti/O 比增加. 由此表明, 晶格中 O 被 N 取代, 其掺杂方式是置换晶格中 O^[5,14]. 结合 N_{1s} XPS 谱 (图 1(b)) 拟合峰, 可知 N 是以阴离子形式进入 TiO_2 体相中.

3.2 光催化剂晶型结构及比表面积

图 2 为 TiO_2 /AC 在 500°C 下掺 N 不同时间所得样品的 XRD 图谱, 由图可知, 所制得的 TON/AC

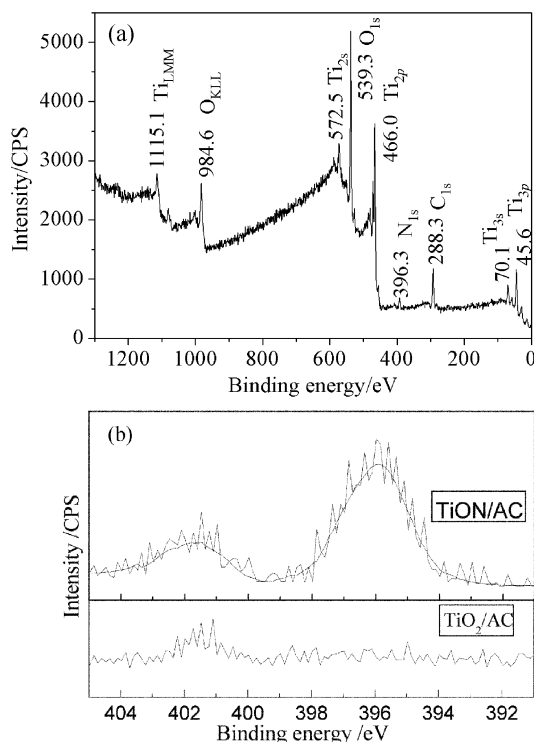


图 1 TON/AC-4 和 N_{1s} 的 XPS 谱图

Fig. 1 XPS spectra (a) and N_{1s} spectrum (b) of TON/AC-4

表 1 不同 N 掺量的 TON/AC 光催化剂 XPS 元素分析结果

Table 1 XPS elements analysis result of TON/AC with different N-doping contents				
Sample	Ti(wt%)	O(wt%)	N(wt%)	$m(Ti):m(O)$
TiO_2 /AC-4	28.39	71.61	0.00	39.65:100
TON/AC-2	28.32	71.01	0.67	39.88:100
TON/AC-4	28.38	70.59	1.03	40.20:100
TON/AC-6	28.35	70.27	1.38	40.34:100

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 TON/AC 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, 但随掺 N 时间延长锐钛矿特征峰逐渐尖锐, 锐钛矿晶格逐渐趋于完整, 结晶度提高. 根据衍射峰半高宽, 采用 Scherrer 公式计算样品平均晶粒尺寸的结果见表 2. 从表 2 中可以看出, 在同一温度下掺 N 反应不同时间, 对平均晶粒尺寸影响不大, 对照 TiO_2 掺 N 结果, 发现 AC 负载有效抑制了 TiO_2 晶粒长大. 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.

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, TON/AC(91.31 m^2/g) 比表面积大约是 TiO_2 (48.81 m^2/g) 的两倍. 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.

3.3 光催化剂光谱特征

图 3(a) 为 TON/AC 光催化剂的漫反射光谱. 从图中可以看出, N 掺杂可以提高催化剂的可见光吸收性能, TON/AC 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, TON/AC 光催化剂的光吸收阈值发生明显改变, 除了在 387nm 光波长处出现锐钛矿相的特征吸收阈值外, 在 450~550nm 光波长处因 N 掺杂而产生第二个拐点, 且随 N 掺杂量的增加, 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^[12,14], 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 $\lambda \geq 387nm$ 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 TON/AC 光吸收阈值, 依据 Khan^[25] 报道的方法计算出禁带宽度如表 2 所示.

3.4 光催化剂表面特征

TON/AC 光催化剂的 FTIR 结果如图 4 所示. 谱图中主要在 3480、1600、1060 和 530 cm^{-1} 处

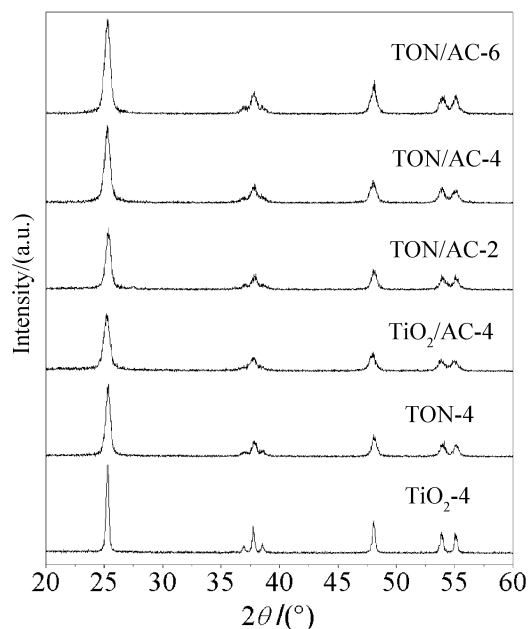


图2 500°C下不同热处理时间所得TON/AC的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of TON/AC calcinated at 500°C for different times

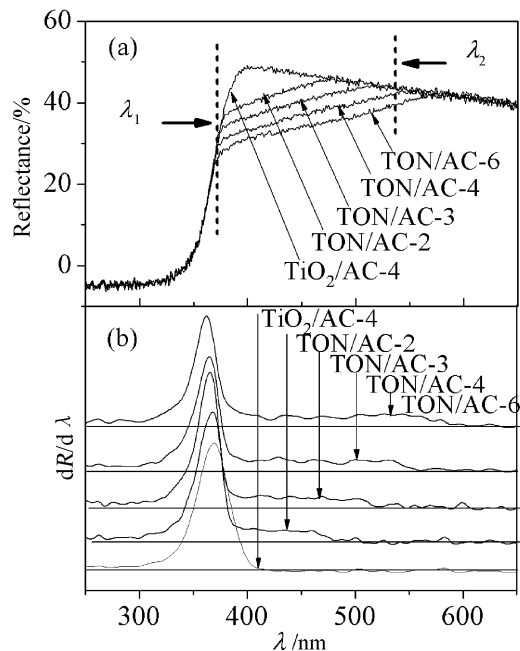


图3 TON/AC光催化剂的漫反射光谱(a)和漫反射光谱的一阶求导图(b)

Fig. 3 Diffuse reflectance spectra of (a) TON/AC and first derivative of diffuse reflectance spectra of TON/AC

表2 TON/AC光催化剂的活性及物理性质

Table 2 Characteristics and photocatalytic activities of TON/AC catalysts

Sample	Crystalline size/nm	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	1st adsorption edge $\lambda_{1\text{max}}/\text{nm}$	1st $E_{\text{Bandgap}} / \text{eV}$	2nd adsorption dge $\lambda_{2\text{max}}/\text{nm}$	2nd $E_{\text{Bandgap}} / \text{eV}$
TiO_2 -4	15.5	50.21	387	3.2	—	—
TON-4	15.0	48.81	387	3.2	506	2.53
TO/AC-4	13.0	96.97	387	3.2	—	—
TON/AC-2	12.7	94.88	387	3.2	467	2.66
TON/AC-3	13.1	92.65	387	3.2	507	2.45
TON/AC-4	12.8	91.31	387	3.2	536	2.31
TON/AC-5	12.9	89.99	387	3.2	551	2.25
TON/AC-6	13.2	89.59	387	3.2	563	2.20

出现四个吸收带. 其中 3480 和 1600cm^{-1} 分别为催化剂表面 O-H 伸缩和弯曲振动峰, N 掺杂可引起吸附水或羟基的伸缩振动特征峰变宽, 可归因于掺杂 N 与 H 的相互作用, 530cm^{-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 1060cm^{-1} 处出现新的吸收峰. Liu 等^[5] 采用 TiCl_4 水解法制备的 N 掺杂 TiO_2 可见光催化剂 Ti-O-N 键的 FTIR 特征吸收峰出现在 1059cm^{-1} 处; TiO_2 与活性炭的接触面处 Ti-O-C 键的 FTIR 特征峰出现在 1020cm^{-1} 处^[16]; Chen 等

以硫脲和 TiCl_4 为主要原料, 采用水解法制备的 S 掺杂 TiO_2 宽光域响应光催化剂^[15] Ti-O-S 键的 FTIR 特征吸收峰出现在 1031cm^{-1} 处; Zhang 等将 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合催化剂 Ti-O-Si 键的 FTIR 特征峰出现在 949cm^{-1} 处^[26]. N 的电负性大于 C、Si, 因此与 Ti-O-C、Ti-O-Si 相比, Ti-O-N 吸收峰将向长波方向移动. 因此, 1060cm^{-1} 处的吸收峰就为 TiO_2 表面 Ti-O-N 的特征吸收峰. 由此也进一步证明了 XPS 结果, N 掺杂后 TiO_2 中的部分 O 被取代, N 原子通过化学键与 TiO_2 相结合.

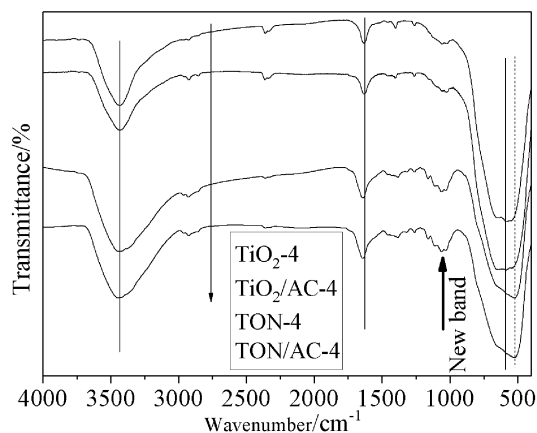


图4 TON/AC 光催化剂的 FTIR 谱

Fig. 4 FTIR spectra of TON/AC catalysts

3.5 光催化剂形貌特征

图5为 TON-4 和 TON/AC-4 光催化剂的 SEM 照片. 结合 XRD 微晶粒径测试结果, 由图5可以看出, TiO_2 粉末分散性较差, 经高温掺 N 后有明显团聚现象. 经 500°C 掺氮 4h 时其团聚体尺寸在 $300\sim 800\text{nm}$ 左右, 且煅烧温度越高、掺 N 时间延长, 粒子团聚越明显. AC 负载的 TiO_2 经掺 N 后的 TON 分散性较好, 团聚体尺寸就较小, 对于 TON/AC-4 团聚体尺寸在 $50\sim 100\text{nm}$ 之间. 而较好的分散性对光催化剂活性起到促进作用.

3.6 光催化剂活性

催化剂紫外光活性实验如图6(a)所示, 从图可以看出, N 掺杂后 TiO_2/AC 光催化活性显著提高, 且随着掺 N 量的增加 TON/AC 催化活性逐渐提高, 当 500°C 掺氮 4h 时活性最高, 此时 TON/AC-4 可在 70min 内实现对苯酚完全去除, 而相同条件下 TON-4、 TiO_2/AC 和 P-25 分别需要 100、100 和 140min. 当掺 N 量继续增大时 TON/AC 活性出现下降. 从图6(b)催化剂可见光活性实验可以看出, 掺

N 后 TiO_2/AC 可见光活性也显著提高, TON/AC-4 在 40min 内实现对苯酚完全去除, TON-4 需要 80min, 而相同条件下 P-25、 TiO_2 和 TiO_2/AC 在 120min 内对苯酚去除率为 21%、17% 和 32%. 从图7太阳光试验可以看出, TON/AC-4 催化活性最高, 一天内能实现对苯酚完全去除, 而 TiO_2/AC 、P-25 及 TiO_2 对苯酚的去除率都在 50% 以下.

系统比较图6(a)、6(b)和图7发现, TON/AC-4 的紫外光区催化剂活性变化趋势与可见光区、太阳光下活性基本一致. 另外, 结合 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可见光活性增强, 而存在一个最佳值.

催化剂分离性能实验表明: TON/AC 催化剂的分离性能远远好于 P-25, TON/AC 在 1h 内完全沉降分离, 酸催化水解法合成的 TON 需 3h, 而 P-25 经过 120h 还未见明显的分层现象.

反应中间产物在催化剂表面吸附或积累直接造成两种后果^[8-11]: 一是催化剂表面的活性中心位被占据而板结; 二是吸附在催化剂表面的物质阻碍了被降解物在催化剂上的吸附, 相当于降低了反应物浓度, 导致光催化剂活性降低. TON/AC-4 催化剂重复使用实验表明, 在相同的使用次数内, TON/AC-4 催化活性明显高于 TON. 循环使用 5 次后, TON/AC-4 对苯酚的降解率为 80%, 而相同条件下 TON 对苯酚的降解率仅为 25%. 由此可见, AC 负载有效抑制了催化剂失活, 提高了催化剂使用寿命.

由此表明, 采用酸催化水解法制备 AC 负载 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.

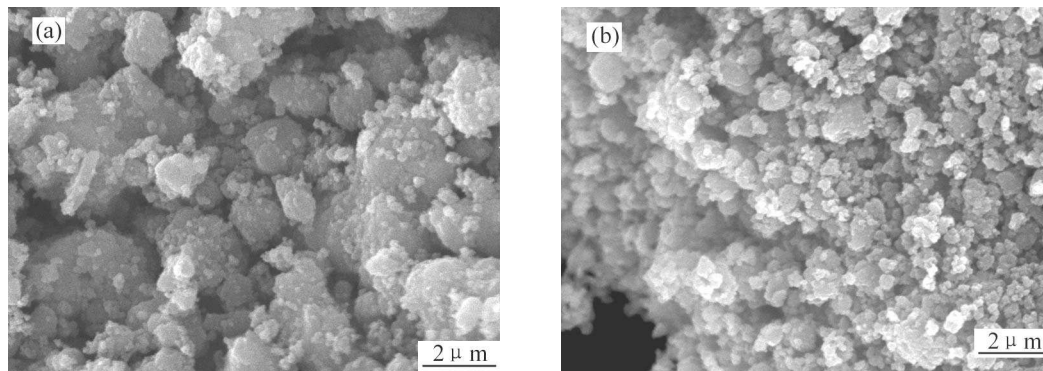
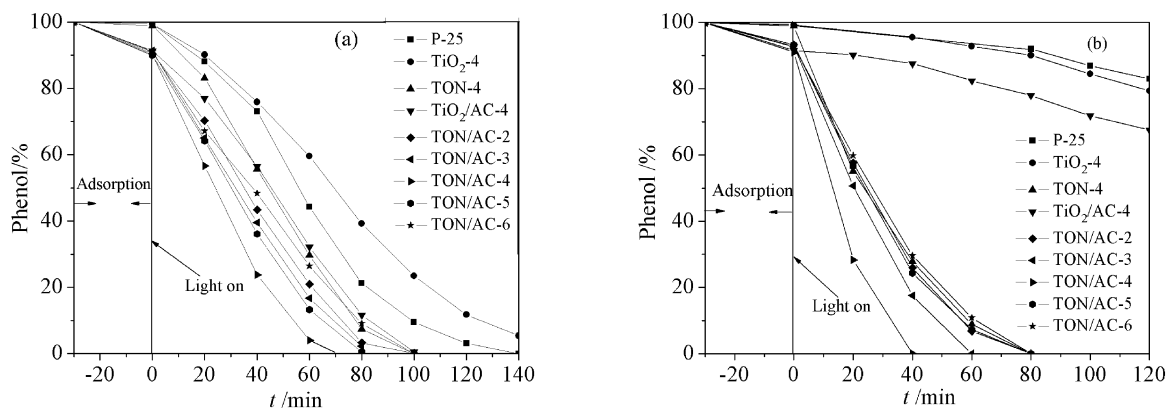


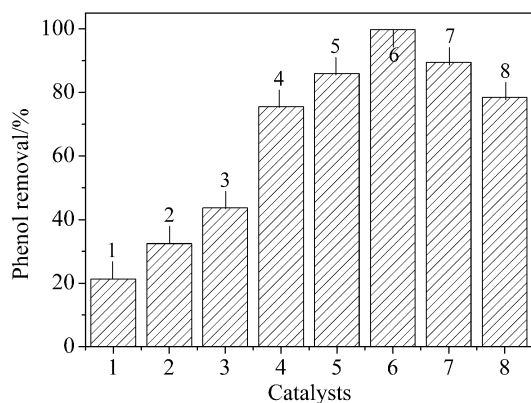
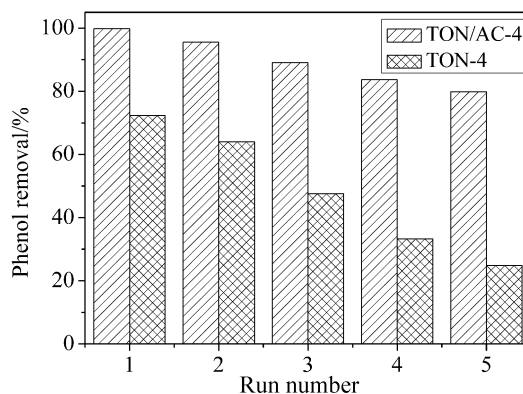
图5 TON 和 TON/AC 光催化剂的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of TON and TON/AC catalysts

(a) TON-4; (b) TON/AC-4

图 6 TiON/AC 光催化活性Fig. 6 Kinetics of phenol photocatalytic degradation over TON/AC catalysts

(a) UV light irradiation; (b) Visible light irradiation

图 7 TON/AC 太阳光活性Fig. 7 Phenol photocatalytic degradation over TON/AC catalysts under solar light irradiation1. P-25; 2. TiO_2 -4; 3. TiO_2/AC -4; 4. TON/AC -2; 5. TON/AC -3; 6. TON/AC -4; 7. TON/AC -5; 8. TON/AC -6图 8 TON/AC 光催化活性重复使用寿命Fig. 8 Effect of run times on the phenol degradation over TON/AC catalysts

4 结论

将活性炭负载与 N 掺杂有效结合, 采用酸催化水解法在 AC 表面合成 TiO_2 前驱体, 在 NH_3/N_2 气氛中程序升温处理制得 N 掺杂 TON/AC 光催化剂. N 以阴离子形式进入 TiO_2 体相置换晶格中的 O, 适量 N 掺杂的 TON/AC -4 在紫外光区、可见光区及太阳光下均表现出较高的光催化活性. 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 450~550nm, 诱发 TiO_2 可见光催化活性; AC 负载可降低 TiO_2 团聚体的尺寸, 增加催化剂比表面积, 为光催化降解提供高浓度环境, 从而提高光催化效率; 同时 AC 负载还可改善催化剂分离性能, 提高催化剂使用寿命.

参考文献

- [1] Yu J G, Zhou M H, Cheng B, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, **246** (1-2): 176-184.
- [2] Wawrzyniak B, Morawski A W. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2005, **62** (1-2): 150-158.
- [3] Herrmann J M, Matos J, Disdier J, et al. *Catal. Today*, 1999, **54** (2): 255-265.
- [4] Torimoto T, Okawal Y. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 1997, **103** (1-2): 219-227.
- [5] 刘守新, 陈孝云, 陈曦 (LIU Shou-Xin, et al). 催化学报 (Chin. J. Catal.), 2006, **27** (8): 697-702.
- [6] 程萍, 顾明元, 金燕苹 (CHEN Ping, et al). 化学进展 (Chemistry Progress), 2005, **17** (1): 8-14.
- [7] Yu J C, Yu J, Zhao J. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, **36** (1): 31-43.
- [8] Ingaki M, Hirose Y, Matsunaga T. *Carbon.*, 2003, **41** (13): 2619-2627.
- [9] Nyrne J A, Eggins N R, Nrown N M D, et al. *Appl. Catal. Environ.*, 1998, **17** (1-2): 25-36.

- [10] Li D, Haneda H, Hishita S, *et al.* *Mater. Sci. Eng. B*: 2005, **117 (1)**: 67–75.
- [11] Ao C H, Lee S C. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 2004, **161 (2-3)**: 131–140.
- [12] Ashia R, Ohwaki T, Ohwak K, *et al.* *Science*, 2001, **293 (5528)**: 269–271.
- [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] 陈孝云, 刘守新 (CHEN Xiao-Yun, *et al.*). 物理化学学报 (Acta. Phys. Chim. Sin.), 2007, **23 (5)**: 701–708.
- [16] 陈孝云, 刘守新, 陈 曦, 等 (CHEN Xiao-Yun, *et al.*). 物理化学学报 (Acta. Phys. Chim. Sin.), 2006, **22 (5)**: 517–522.
- [17] Torimoto T, Okawal Y. *J. Photochem. Photobio. 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] Lee D K, Kim S C, Cho I C, *et al.* *Sep. Purif. Technol.*, 2004, **34 (1-3)**: 59–66.
- [20] 李佑稷, 李效东, 李君文, 等 (LI You-Ji, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20 (2)**: 291–298.
- [21] Tryba B, Morawski A W, Inagaki M. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, **46 (1)**: 203–208.
- [22] 陈孝云, 刘守新, 陈 曦 (CHEN Xiao-Yun, *et al.*), 应用化学 (Chin. J. Appl. Chem.), 2006, **23 (11)**: 1218–1222.
- [23] Liu S X, Chen X Y, Chen X. *Chin. Chem. Lett.*, 2006, **17 (4)**: 529–532.
- [24] Li Di, Ohashi N, Hishita S, *et al.* *J. Solid State Chem.*, 2005, **178 (11)**: 3293–3302.
- [25] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingter J W B. *Science*, 2002, **279 (27)**: 2243–2249.
- [26] Zhang X, Zhang F, Chan K Y. *Appl. Catal. A: General.*, 2005, **284 (1-2)**: 193–198.
- [27] Yang J, Bai H Z, Tan X C, *et al.* *Appl. Surf. Science*, 2006, **253 (4)**: 1988–1994.