

可见光响应型 Pt/GaP 纳米粉体的光催化性质

黄溢淳, 张兆春, 姜惠轶

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 利用水合肼液相还原法在纳米磷化镓(GaP)粉体表面沉积贵金属铂(Pt), 制备低 Pt 担载量 Pt(0.80 wt%)/GaP 和高 Pt 担载量 Pt(4.2 wt%)/GaP 纳米粉体样品. 在可见光照射条件下, 分别以 GaP 和 Pt/GaP 纳米粉体作为光催化剂, 对结晶紫水溶液进行光催化降解. 实验结果表明, GaP 和 Pt/GaP 两种纳米粉体皆具有可见光响应光催化性能; Pt 担载量对 Pt/GaP 纳米粉体的光催化性能有着较大的影响, 低 Pt 担载量 Pt(0.80 wt%)/GaP 纳米粉体的结晶紫光催化脱色率高于 GaP 纳米粉体, 而高 Pt 担载量 Pt(4.2 wt%)/GaP 粉体的结晶紫光催化脱色率则低于 GaP 纳米粉体.

关键词: 纳米粉体; 磷化镓; 铂; 光催化; 结晶紫
中图分类号: O649 **文献标识码:** A

Photocatalytic Properties of Pt/GaP Nanoparticles under Visible Light Irradiation

HUANG Yi-Chun, ZHANG Zhao-Chun, JIANG Hui-Yi

(School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Gallium phosphide (GaP) nanoparticle was synthesized by the reaction of sodium phosphide and gallium chloride in dimethylbenzene. GaP-supported platinum photocatalysts, Pt(0.80wt%)/GaP and Pt(4.2wt%)/GaP nanoparticles, were prepared by the simple reduction of chloroplatinic acid (H_2PtCl_6) with hydrazine hydrate ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). The photocatalytic activities of GaP and Pt/GaP nanoparticles for the decomposition of crystal violet were investigated under visible light irradiation. The results indicate that GaP, Pt(0.80wt%)/GaP and Pt(4.2wt%)/GaP nanoparticles can harness visible light to decompose crystal violet in aqueous solution. The photocatalytic activity of Pt(0.80wt%)/GaP is better than that of GaP while the photocatalytic activity of GaP is better than that of Pt(4.2wt%)/GaP. The Pt coverage has an important effect on the photocatalytic activity of Pt/GaP nanoparticles.

Key words: nanoparticles; gallium phosphide; platinum; photocatalysis; crystal violet

磷化镓(GaP)晶体是一种具有闪锌矿型结构的间接跃迁带隙半导体. 在 300K 时, 其禁带宽度($E_{g, \text{ind}}$)为 2.272 eV^[1]; 禁带宽度随温度和压力的变化率分别为: $dE_{g, \text{ind}}/dT = -5.2 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ^[2], $dE_{g, \text{ind}}/dp = -1.4 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2/\text{kg}$ ^[3]. 业已证明, 纳米 GaP 粉体材料具有显著的量子尺寸效应, 其能带结构与常规晶体材料相比发生了一些变化, 例如: 平均颗粒度为 50 nm 的 GaP 粉体室温时的禁带宽度为 2.58 eV^[4]. 另外, 纳米 GaP 粉体具有较高的比表面自由能以及点缺陷密度^[5], 这种表面化学与缺陷化学特征使得

纳米 GaP 材料在表面吸附、光吸收、光生载流子输运等方面极具特性. 制备纳米 GaP 粉体材料主要采用苯热法、金属有机化合物热分解法、固态复分解法等工艺^[6-8].

当半导体材料受到光照而光生载流子迁移至表面时, 光生电子会使半导体表面上的物质发生还原反应, 同时光生空穴会使半导体表面上的物质发生氧化反应. 如果两个过程不属于同一个反应, 则浸没半导体的介质将发生永久性的化学变化. 对于常规 GaP 晶体而言, 人们曾对其作为光电催化剂(半

收稿日期: 2010-08-22; 收到修改稿日期: 2010-12-14

基金项目: 上海大学大学生创新实践活动项目(CXSJ08-066)

Students Innovation Practice Activity Program of Shanghai University (CXSJ08-066)

作者简介: 黄溢淳(1989-), 男. E-mail: mynameisdante@yahoo.cn

通讯作者: 张兆春, 副教授. E-mail: zhangzhaochun@shu.edu.cn

导体电极)而进行的光电催化过程进行了广泛的研究,然而有关将纳米 GaP 材料作为可见光响应型光催化剂和光电催化剂的研究则鲜有报道.光催化反应过程的效率由量子产额加以定量描述,而量子产额和光生载流子的转移速率与复合(本体和表面)速率之和成反比.目前已有多种方法可以明显抑制光生载流子的复合,并且已将分离的光生电子和空穴寿命延长至纳秒或纳秒以上数量级.研究表明,与常规材料相比,贵金属纳米粒子具有独特的物理和化学性质,通过对半导体材料沉积贵金属,将有助于提高稳态光降解量子效率以及光催化性能^[9-13].当在纳米光催化剂系统(例如: TiO_2)中沉积贵金属铂(Pt)而形成金属-半导体接触时, Pt 可以对 TiO_2 光催化反应过程(包括光生载流子产生、迁移、复合、表面反应等步骤)产生较大的影响,适宜的 Pt 负载量将提高光催化剂的光催化活性^[14-16].本文将报道 Pt 沉积于纳米 GaP 粉体表面而形成的纳米复合材料在可见光辐照时对结晶紫进行光催化降解的研究结果.

1 实验

1.1 Pt/GaP 纳米粉体的制备

有关以磷化钠(Na_3P)和三氯化镓(GaCl_3)作为原料在二甲苯中进行化学反应制备纳米 GaP 粉体的详细制备工艺请参见文献[4].

称取 1 g 纳米 GaP 粉体,放入 100 mL 磨口锥形瓶中,加入 20 mL 水,置于磁力搅拌器上搅拌 24 h.按照预设的 Pt 理论负载量,加入一定体积的 0.1 mol/L 或 2.5 mmol/L 的六氯合铂酸(H_2PtCl_6)水溶液,搅拌 6 h.再逐滴加入一定体积的 50% 水合肼($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$),其体积按照 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 H_2PtCl_6 摩尔比为 20:1 的比率进行确定,之后再持续搅拌 6 h.将悬浊液减压抽滤(微孔滤膜孔径为 0.22 μm),水洗涤数次.最后将所得滤饼于 85 $^\circ\text{C}$ 加热干燥 1 h,即可得

到 Pt/GaP 粉体样品.在本实验中,共设计低 Pt 和高 Pt 负载量样品各一个,其理论负载量分别为 0.7 wt% 和 4 wt%.

1.2 Pt/GaP 纳米粉体测试表征

利用 X 射线荧光光谱(XRF)测定 Pt/GaP 纳米粉体样品中 Pt 的实际负载量,测试在 XRF-1800 X 射线荧光光谱仪上进行.利用 JEM-2010F 型高分辨透射电子显微镜观察 Pt/GaP 纳米粉体样品的形貌.利用 PHI 5000C ESCA System 型 X 射线光电子能谱仪进行 Pt/GaP 纳米粉体样品 Pt 组分的化学状态分析.利用 UV-2501Pc 紫外-可见吸收光谱仪测定 GaP 和 Pt/GaP 纳米粉体样品的光吸收与漫反射光谱(参照样品为硫酸钡).

1.3 光催化有机染料降解

可见光响应型光催化实验装置主要由 300 W 氙灯、420 nm 滤波片、夹层玻璃(100 mL)容器、磁力搅拌器组成.称取 0.060 g 纳米 GaP 或 Pt/GaP 粉体,分散于 30 mL 27.0 $\mu\text{mol/L}$ 结晶紫($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$)水溶液中.光催化反应在室温条件下进行,灯距为 35 cm,每隔 15 min 取样进行离心分离,并测定上层清液在 610 nm 处的吸光度.以脱色率(D)表示结晶紫的光催化降解程度: $D = (C_0 - C_t) / C_0$,式中: C_0 和 C_t 分别表示起始时刻与 t 时刻所对应的结晶紫浓度.

2 结果和讨论

2.1 X 射线荧光光度分析与 X 光电子能谱分析

根据对低 Pt 和高 Pt 负载量 Pt/GaP 纳米粉体样品的 X 射线荧光光度分析结果可知,两种样品的 Pt 负载量分别为: 0.80 wt% 和 4.2 wt%.

图 1 表示 Pt(0.80 wt%)/GaP 纳米粉体样品的 Ga 3d, P 2p 和 Pt 4f 的 XPS 能谱. Ga 3d 和 P 2p 的 XPS 特征峰分别位于 22.2 和 133.8 eV,表明在 Pt(0.80 wt%)/GaP 纳米粉体表面的 Ga 元素和 P 元素不以 GaP 相存在,而以氧化态形式存在,即: Ga-O

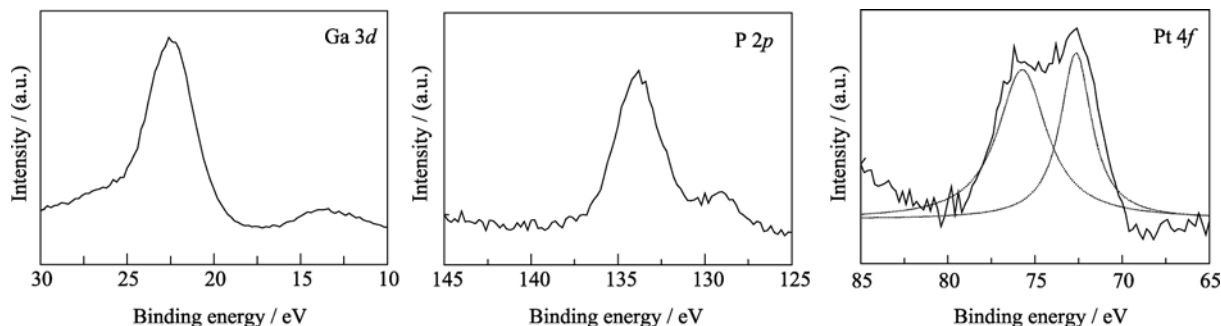


图 1 纳米 Pt(0.80 wt%)/GaP 粉体的 Ga 3d, P 2p 和 Pt 4f 的 XPS 能谱
Fig. 1 XPS spectra for Ga 3d, P 2p and Pt 4f of Pt(0.80 wt%)/GaP nanoparticles

和 P-O 形态. 此种化学形态表明纳米 GaP 粉体在存放期间或与水直接接触以后, 其表面存在一定程度的氧化. 关于 Pt 元素的化学形态分析, 若对图 1 中 Pt 4f XPS 特征峰进行 Lorentzian 拟合, 便可以得到两个特征峰: 72.6 和 75.7 eV, 这两个 XPS 特征峰分别隶属于金属 Pt 的 $4f_{7/2}$ 峰和 $4f_{5/2}$ 峰^[17], 表明 Pt 元素在纳米 GaP 粒子表面是以零价金属状态存在的.

2.2 透射电子显微镜表面形貌分析

Pt(0.80wt%)/GaP 和 Pt(4.2wt%)/GaP 纳米粉体的透射电子显微像以及 Pt(0.80wt%)/GaP 的表面结构像如图 2 所示. 在利用苯热法合成纳米 GaP 粉体的过程中, 纳米 GaP 粒子发生较为严重的硬团聚, 这种硬团聚的程度在利用液相还原法制备 Pt/GaP 纳米粉体时仍没有得到明显的削弱. 由图 2 所示图像可知, 纳米 GaP 粒子具有近似圆柱体的形状, 其相当直径位于约 20 ~ 40 nm 之间, 结晶表面主要由 (111) 晶面构成. 从 Pt(0.80wt%)/GaP 的表面结构像还可以看出, 由主晶面 (111) 构成的单晶表面结构像存在明显的衬度差异, 表明纳米 GaP 粒子晶体的内部(本体)存在较高密度的结构缺陷, 这些结构缺陷主要为位错与 Ga 自填隙点缺陷^[5].

需要说明的是, 利用高分辨透射电子显微镜, 在两种纳米 Pt/GaP 粉体表面都没有观察到呈现“颗粒”状特征的 Pt 的纳米粒子形态. 由此可以推断, 金属 Pt 可能是以“弥散”的团簇状态沉积于纳米 GaP 粒子表面的. 为了验证这种推断, 对 Pt(4.2wt%)/GaP 粉体样品进行了能量色散 X 射线能谱(EDX)分析. 在电子显微镜的荧光屏上, 反复对出现在视野内的纳米颗粒进行 EDX 分析. 可以发现, 在一些颗粒的微区检测到了 Pt 峰, 而在其它颗粒的微区则没有检测到 Pt 峰. 在出现 Pt 峰的同— Pt/GaP 团聚颗粒上, 随机选取三个不同微区进行 EDX 元素分析, 得到 Pt 元素的含量分别为: 5.98wt%、

12.06wt% 和 6.72wt%. Pt 元素的存在证实了 Pt 的分散沉积特征; 而不同微区具有不同的 Pt 元素含量, 表明 Pt 元素在纳米 GaP 粒子表面的分布是非均匀的. 图 3 示出上述三次 EDX 测量结果之一.

2.3 紫外-可见吸收与漫反射光谱

GaP、Pt(0.80wt%)/GaP 和 Pt(4.2wt%)/GaP 纳米粉体的紫外-可见吸收光谱如图 4 所示. 由图 4 结果可知, 在 200 ~ 800 nm 范围内, GaP 纳米粉体的吸光度与 Pt(0.80wt%)/GaP 纳米粉体几近相等, 但是略高于 Pt(4.2wt%)/GaP 纳米粉体. 由此可见, 沉积贵金属 Pt 使得纳米 GaP 粉体的紫外-可见吸收有所降低, 而且 Pt 的担载量越大, 这种吸光度的降低程度越加显著. 然而, 考虑到在光催化实验中使用 420 nm 滤波片, 这时三种纳米粉体在可见光范围内存在的吸光度差异就非常小了. 三种纳米粉体样品的吸光度曲线皆存在一个明显的吸收峰, 位于约 399 nm (4.14 eV) 处. 该峰对应于纳米 GaP 晶体的 E_1 结构, 即由 $A_{4,5v}$ 到 A_{6c} 之间的跃迁. 与常规 GaP 晶体材料 (3.693 ± 0.002 eV, 300K) 相比^[18], 该能量蓝移约 0.45 eV, 显然这是由纳米 GaP 粒子的量子尺寸效应导致的.

电磁波在非均匀介质中的传播通常采用辐射传输方程(Radiative transfer equation, RTE)加以描述. 对于 RTE 方程, 若根据 Kuhn 等^[19]的三流理论进行处理, 则介质吸收系数和散射系数之比(E_a/E_s)可以表示为:

$$\frac{E_a}{E_s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \cdot \frac{6}{5(R_\infty + 4)} \quad (1)$$

式中, R_∞ 是当介质层足够厚以至于入射光照射时介质只有吸收和反射而没有透射时的反射率测定值. 将由漫反射光谱测定的 R_∞ 代入方程(1), 便可计算纳米 GaP 与 Pt/GaP 粉体的 E_a/E_s 值, 计算结果如图 5 所示.

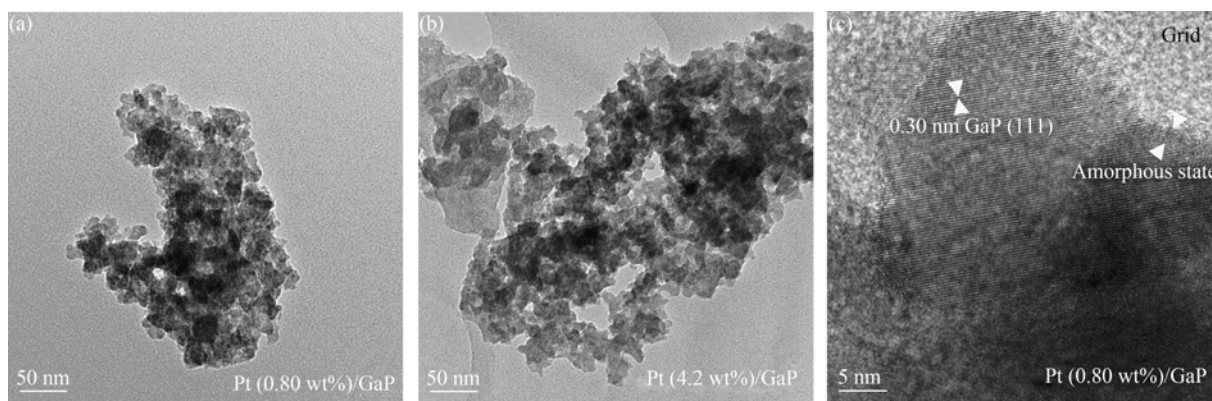


图 2 纳米 Pt(0.80 wt%)/GaP 和 Pt(4.2 wt%)/GaP 粉体的透射电子显微像

Fig. 2 TEM images of Pt(0.80 wt%)/GaP (a) and Pt(4.2 wt%)/GaP (b) nanoparticles; HRTEM image of Pt(0.80wt%)/GaP

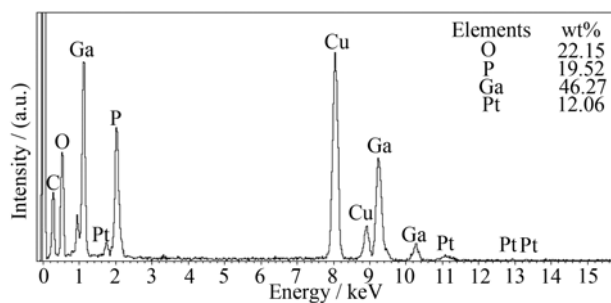


图3 纳米 Pt(4.2wt%)/GaP 粉体样品的能量色散 X 射线能谱分析

Fig. 3 EDX spectrum of Pt(4.2wt%)/GaP nanoparticles
The C and Cu are from the grids

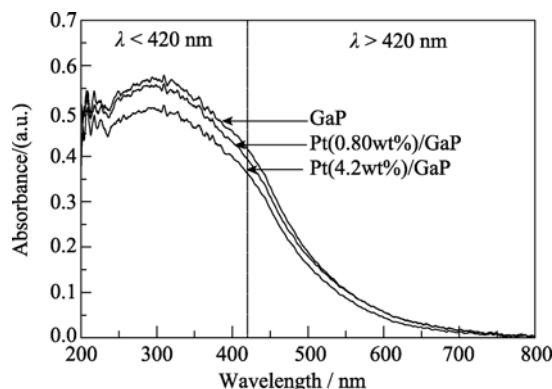


图4 纳米 GaP, Pt(0.80 wt%)/GaP, Pt(4.2 wt%)/GaP 粒子的吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of GaP, Pt(0.80wt%)/GaP and Pt(4.2wt%)/GaP nanoparticles

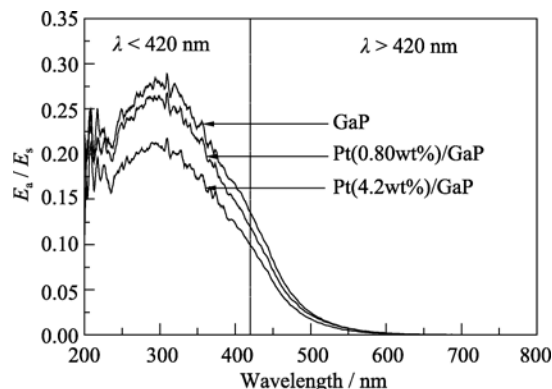


图5 纳米 GaP, Pt(0.80wt%)/GaP, Pt(4.2wt%)/GaP 粒子 E_a/E_s 与 λ 的关系曲线

Fig. 5 Values of E_a/E_s ratio vs wavelength of GaP, Pt(0.80 wt%)/GaP and Pt(4.2 wt%)/GaP nanoparticles

由图5结果可知,在200~800 nm范围内,三种纳米粉体的 E_a/E_s 值随波长的变化特征是一致的,而且同吸光度一样, E_a/E_s 值也具有下列次序: GaP \approx Pt(0.80 wt%)/GaP > Pt(4.2 wt%)/GaP. E_a/E_s 曲线基本上保持了吸光度曲线的特点,说明样品对入射光的散射作用对其吸收光谱的影响是非常小的. 根据

Mie 理论,介质对应于吸收峰处的散射系数因受吸收的影响而减小,其变化趋势与吸收系数的变化趋势相反^[20]. 换言之,对应于吸收越强的电磁波段,介质的散射越弱;反之亦然. 介质散射系数的变化受制于吸收系数的变化,基本不会发生散射系数变化幅度远大于吸收系数变化幅度的现象,因此 E_a/E_s 曲线基本保持了吸光度曲线(或 E_a 曲线)的特点. 在本实验中,两种纳米 Pt/GaP 粒子的 Pt 担载量皆没有超过 5wt%,总体上仍属于“低铂”材料,故此 Pt 的沉积对纳米 GaP 粉体的光吸收与散射变化关系特征没有产生显著的影响,特别是在可见光波段,其影响甚微.

2.4 可见光响应光催化结晶紫降解

在 1.2~12 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内,结晶紫水溶液于 610 nm 处的吸光度(A)与浓度(C)的标准曲线回归方程为: $C(\text{mol/L}) = 1.39 \times 10^{-5}A + 4.99 \times 10^{-7}$, 相关系数: $R = 0.999$. 分别以 GaP, Pt(0.80wt%)/GaP 和 Pt(4.2wt%)/GaP 纳米粉体作为光催化剂,在可见光照射条件下,对初始浓度为 27 $\mu\text{mol/L}$ 的结晶紫水溶液进行室温光催化降解,结晶紫脱色率随照射时间的变化曲线如图6所示.

由图6结果可知,在可见光照射条件下,纳米 GaP 粉体和两种纳米 Pt/GaP 粉体对结晶紫皆具有光催化降解作用. 具体地讲,当光催化反应进行至 15 min 时, Pt(0.80wt%)/GaP、GaP 和 Pt(4.2wt%)/GaP 三种纳米粉体对结晶紫的脱色率分别为 90%、78%和 33%;当光催化反应进行至 60 min 时, Pt(0.80wt%)/GaP 和 GaP 纳米粉体的结晶紫脱色率为 96%(此时溶液原有的深紫红色已完全消退),而 Pt(4.2wt%)/GaP 纳米粉体的结晶紫脱色率仅为 68%. 就光催化结晶紫降解效果而言, Pt(0.80wt%)/GaP 纳米粉体优于 GaP 纳米粉体,而 Pt(4.2 wt%)/GaP 纳米粉体则劣

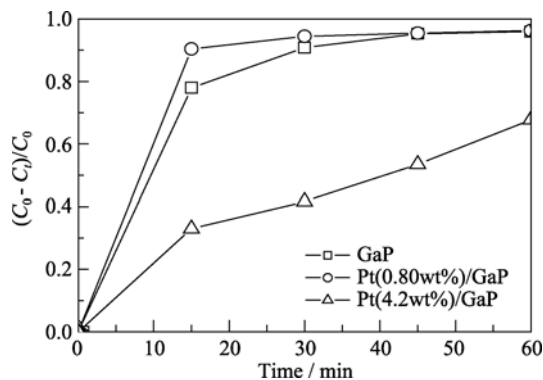


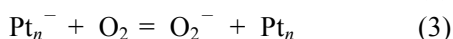
图6 纳米 GaP, Pt(0.80 wt%)/GaP 和 Pt(4.2 wt%)/GaP 粒子的结晶紫脱色率时间关系曲线

Fig. 6 Values of degradation rate vs irradiation time of GaP, Pt(0.80 wt%)/GaP and Pt(4.2 wt%)/GaP nanoparticles

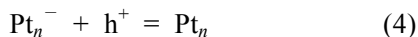
于 GaP 纳米粉体.

Gerischer 曾指出在使用半导体胶体和颗粒进行光催化反应时,氧分子(O_2)的还原速率对阻止光生电子和光生空穴复合所起到的重要作用^[21];同时认为,氧分子离子($O_2^{\cdot-}$)的生成步骤可能是有机分子被羟基自由基($\cdot OH$)或光生空穴直接氧化反应过程中的速率控制步骤.按照这种观点,若在纳米 GaP 粒子表面沉积金属 Pt,能够提高其光催化结晶紫降解速率,则光催化活性的提高应该归因于 $O_2^{\cdot-}$ 生成步骤的加速、光生载流子复合速率的减小以及由 $\cdot OH$ 或光生空穴参与反应而生成产物产率的增加.然而,这并不意味着在半导体颗粒表面沉积金属 Pt 总是能够产生这样的效果的.事实上,金属 Pt 担载量对半导体光催化剂催化活性的影响是较为复杂的^[16].

当金属 Pt 担载量较低时, Pt 在纳米 GaP 粒子表面形成的铂团簇(Pt_n)微区的数目较少.在这种情况下,主要发生下列过程:



而随着金属 Pt 担载量的增加,纳米 GaP 粒子表面的铂团簇(Pt_n)微区数目也逐渐增加.在这种情况下,铂团簇(Pt_n)微区可以成为光生载流子的复合中心,即发生能够与反应(3)竞争的另一反应:



以上金属 Pt 担载量对发生在铂团簇(Pt_n)微区各反应的影响亦可由图 7 进行说明.

当铂团簇(Pt_n)微区数目较少时,铂团簇(Pt_n)能够有效地增加光生载流子的分离距离,减少光生电子与空穴的复合几率;而随着 Pt 担载量的增加,俘获光生电子的铂团簇(Pt_n)与光生空穴的碰撞几率增加,从而增加了光生载流子的复合几率,降低其光催化性能.在本实验中,低 Pt 担载量 Pt/GaP 纳米粉

体的结晶紫光催化脱色率高于 GaP 纳米粉体,而高 Pt 担载量 Pt/GaP 纳米粉体的结晶紫光催化脱色率则低于 GaP 纳米粉体,这些光催化实验结果与上述分析是一致的.

3 结论

在可见光照射条件下,纳米 GaP 和 Pt/GaP 粉体对于结晶紫皆具有光催化降解作用.低 Pt 担载量, Pt(0.80wt%)/GaP 粉体的结晶紫光催化脱色率高于 GaP 纳米粉体,而高 Pt 担载量, Pt(4.2wt%)/GaP 粉体的结晶紫光催化脱色率则低于 GaP 纳米粉体.当 Pt 担载量较低时,沉积在纳米 GaP 粉体表面的 Pt 团簇能够增加光生载流子的分离距离,降低光生电子和空穴的复合几率;而当 Pt 担载量较高时, Pt 团簇则能够减小光生载流子的分离距离,增加光生电子和空穴的复合几率.金属 Pt 担载量对纳米 GaP 粒子的光催化活性能够产生重要的影响.

参考文献:

- [1] Humphreys R G, Rössler U, Cardona M. Indirect exciton fine structure in GaP and the effect of uniaxial stress. *Phys. Rev. B*, 1978, **18**(10): 5590–5605.
- [2] Dean P J, Kaminsky G, Zetterstrom R B. Intrinsic optical absorption of gallium phosphide between 2.33 and 3.12 eV. *J. Appl. Phys.*, 1967, **38**(9): 3551–3556.
- [3] Tsay J F, Mitra S S, Bendow B. Pressure dependence of energy gaps and refractive indices of tetrahedrally bonded semiconductors. *Phys. Rev. B*, 1974, **10**(4): 1476–1481.
- [4] Zhang Q, Zhang Z, Zhou Z. Probe into the reflection from GaP nanoparticles via different solutions of radiative transfer equation. *Appl. Phys. B*, 2008, **93**(2/3): 589–593.
- [5] Zhang Z, Zou L, Cui D. ESR detection of Ga self-interstitial defects in GaP nano-solids. *Mater. Sci. Eng. B*, 2004, **111**(1): 5–8.
- [6] Gao Sh, Cui D, Huang B, et al. Study on the factors affecting the particles size of GaP nanocrystalline materials. *J. Cryst. Growth*, 1998, **192**(1/2): 89–92.
- [7] Mičić O I, Sprague J R, Curtis C J, et al. Synthesis and Characterization of InP, GaP, and GaInP₂ quantum dots. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(19): 7754–7759.
- [8] Kim Y, Jun Y, Jun B, et al. Sterically induced shape and crystalline phase control of GaP nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(46): 13656–13657.
- [9] Wang P, Huang B, Qin X, et al. Ag@AgCl: a highly efficient and stable photocatalyst active under visible light. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(41): 7931–7933.
- [10] Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl, et al. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(5): 1676–1680.

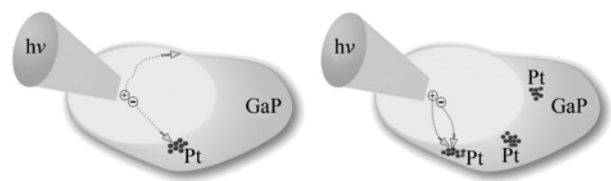


图 7 沉积在纳米 GaP 粒子表面的 Pt 团簇数量对光生载流子分离距离与复合的影响示意图

Fig. 7 Schematic diagrams showing the effect of number density of Pt deposits on GaP in controlling charge carrier separation distance

(Left) low number density of Pt deposits leading to increase in charge carrier separation distance, as compared to GaP nanoparticles in absence of Pt; (Right) high number density of Pt particles leading to decrease in charge carrier separation distance and increase in charge carrier recombination

- [11] Chen J, Wiley B, McLellan J, *et al.* Optical Properties of Pd-Ag and Pt-Ag nanoboxes synthesized *via* galvanic replacement reactions. *Nano Lett.*, 2005, **5**(10): 2058–2062.
- [12] Selvakannan P R, Sastry M. Hollow gold and platinum nanoparticles by a transmetallation reaction in an organic solution. *Chem. Commun.*, 2005(13): 1684–1686.
- [13] Nehl C L, Liao H, Hafner J H. Optical properties of star-shaped gold nanoparticles. *Nano Lett.*, 2006, **6**(4): 683–688.
- [14] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(1): 69–96.
- [15] Subramanian V, Wolf E, Kamat P V. Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO₂ films? *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**(46): 11439–11446.
- [16] Sadeghi M, Liu W, Zhang T-G, *et al.* Role of photoinduced charge carrier separation distance in heterogeneous photocatalysis: oxidative degradation of CH₃OH vapor in contact with Pt/TiO₂ and cofumed TiO₂-Fe₂O₃. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(50): 19466–19474.
- [17] 刘希尧. 工业催化剂分析测试表征. 北京: 中国石化出版社, 1993: 283–289.
- [18] Stokowski S E, Sell D D. Reflectivity and $(dR/dE)/R$ of GaP between 2.5 and 6.0 eV. *Phys. Rev. B*, 1972, **5**(4): 1636–1639.
- [19] Kuhn J, Korder S, Arduini-Schuster M C, *et al.* Infrared-optical transition and reflection measurements on loose powders. *Rev. Sci. Instrum.*, 1993, **64**(9): 2523–2530.
- [20] Burger T, Kuhn J, Caps R, *et al.* Diffuse reflection and transmittance spectroscopy for the quantitative determination of scattering and absorption coefficients in quantitative powder analysis. *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**(3): 309–317.
- [21] Gerisher H, Heller A. The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(13): 5261–5267.