

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 氧化铁和羟基氧化铁光催化还原银离子

杜卫平 李 臻 冷文华 许宜铭\*

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

**摘要:** 在波长  $\lambda \geq 320$  nm 的紫外灯照射下, 水溶液中的银离子能在氧化铁和羟基氧化铁催化剂表面发生还原反应而生成颗粒银. 在这些催化剂上, Ag(I)的等温吸附线都符合 Langmuir 吸附方程; Ag(I)的初始还原速率均随其初始吸附量的增加而线性增大, 并且增大的幅度依  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-FeOOH} > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-FeOOH} > \delta\text{-FeOOH}$  的顺序降低. 但是, 在前三种催化剂上, 只有当 Ag(I)的吸附量达到其饱和吸附量的一半时, Ag(I)的还原才能发生, 并且几乎不受氮气的影响. 在  $\delta\text{-FeOOH}$  和  $\text{TiO}_2$  体系中通入氮气, 能显著加快 Ag(I)的光催化还原. 这说明  $\text{O}_2$  与 Ag(I)竞争催化剂上的吸附位点和还原物种, 且与催化剂的性质有关. XRD 分析表明,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\delta\text{-FeOOH}$  分别具有较好和较差的结晶度. 这说明氧化铁和羟基氧化铁的结晶度越高, 越有利于光生载流子的分离及其与表面目标物种发生氧化还原反应.

**关键词:** 光催化; 氧化铁; 羟基氧化铁; 二氧化钛; 银离子; 光还原

中图分类号: O643

## Photocatalytic Reduction of Silver Ions on Ferric Oxides and Ferric Hydroxides

DU Wei-Ping LI Zhen LENG Wen-Hua XU Yi-Ming\*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

**Abstract:** Irradiation of an aerated aqueous suspension of silver nitrate and catalysts (ferric oxides and ferric hydroxides) with UV light (wavelength  $\lambda \geq 320$  nm) led to the production of fine silver particles. On these catalysts, all the adsorption isotherms of silver ions fitted well to the Langmuir adsorption equation and the initial rate of Ag(I) reduction increased linearly with the increase in the initial amount of adsorbed Ag(I). The slope decreased according to the following order:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-FeOOH} > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-FeOOH} > \delta\text{-FeOOH}$ . However, for the first three catalysts the reduction of Ag(I) only occurred when the amount of adsorbed Ag(I) reached about half the maximum coverage and also the reaction rate was nearly unaffected by  $\text{N}_2$  purging. The reduction of Ag(I) on  $\delta\text{-FeOOH}$  and  $\text{TiO}_2$  upon degassing with  $\text{N}_2$  was significantly accelerated. This implies that  $\text{O}_2$  competes with silver ions for adsorption sites and reducing species on the catalyst, which is dependent on the catalyst's properties. X-ray diffraction (XRD) analysis showed that  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\delta\text{-FeOOH}$  were well and poorly crystallized, respectively. This indicates that the high crystallinity of the hydroxides is beneficial to the separation of photogenerated charge carriers and thus to their redox reactions with target substrates on the surface.

**Key Words:** Photocatalysis; Ferric oxide; Ferric hydroxide; Titanium dioxide; Silver ion; Photoreduction

近几十年来, 有关半导体光催化在水分解制氢、构筑光电化学电池和降解环境污染物等方面的研究

备受人们的关注<sup>[1-3]</sup>. 大量研究表明, 在紫外光或可见光作用下, 许多半导体型金属和非金属化合物都

Received: March 17, 2009; Revised: April 15, 2009; Published on Web: May 14, 2009.

\*Corresponding author. Email: xuym@css.zju.edu.cn; Tel: +86-571-87952410.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20525724, 20873124, J0830413).

国家自然科学基金(20525724, 20873124, J0830413)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

能够产生电子空穴对,进而引发一系列有用的物理化学反应.相比之下,大多数研究都集中于二氧化钛光催化.这是因为二氧化钛同时具备较高的光催化活性和稳定性,且成本低廉和环境友好.遗憾的是,二氧化钛光催化体系的量子效率目前还不够高<sup>[4]</sup>,且难以利用在太阳光谱中占主要部分的可见光.前者是由于光生载流子容易复合,后者则主要因为本征半导体的禁带能较大.因此,人们也同时探讨其它非二氧化钛光催化体系.例如,氧化铁是具有颜色的半导体,能够吸收可见光,且其自然资源十分丰富<sup>[5]</sup>.但是,与二氧化钛相比,有关氧化铁光催化的研究鲜有报道<sup>[6-13]</sup>.这主要是由于氧化铁的光生价带空穴的扩散长度较短(2-20 nm),更容易与光生导带电子发生复合而丧失光催化活性.最近, Graztel 等<sup>[14,15]</sup>通过常压化学气相沉积法掺杂二氧化硅,显著地提高了纳米  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子(10-20 nm)在可见光区的光电转换效率.因此,对氧化铁系列进行适当的改性或修饰,可有望进一步改善它们的光催化活性和稳定性.

本文以  $\alpha$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ - $\text{FeOOH}$  为催化剂,波长  $\lambda \geq 320$  nm 的紫外灯为光源,研究了水溶液中银离子的光致还原及其影响因素.这方面的研究鲜有报道<sup>[11]</sup>.以往的研究主要集中在氧化铁光催化的氧化过程,而很少关注还原过程.这些氧化铁和羟基氧化铁具有不同的晶体结构和平带电位,它们在光催化还原银离子的过程中或许会表现出显著的差异.另一方面,这些光催化过程或许能被用于贵金属回收,以及制备具有特殊功能的贵金属-半导体复合材料.因此,本文工作的开展将会为氧化铁和羟基氧化铁光催化及其应用提供一些基本的信息.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硝酸银(上海化学试剂厂)、氯化铁(国药集团化学试剂有限公司)、硫酸亚铁(巨化集团公司试剂厂)等试剂均为分析纯.商品 AT- $\text{TiO}_2$ (泰兴纳米试剂厂)含有 97%锐钛矿和 3%金红石;商品 PT- $\text{TiO}_2$ (加拿大 Degussa 公司)含有 80%锐钛矿和 20%金红石.氧化铁和羟基氧化铁依据文献方法制备<sup>[16,17]</sup>.它们的 XRD 谱(图1)与各自的 JCPDS 标准谱图相一致( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 33-0664;  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 39-1346;  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ , 29-0713;  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ , 08-0098;  $\delta$ - $\text{FeOOH}$ , 13-0087).

物相分析通过日本理学 D/max-2550/PC 型粉末 X 射线衍射(XRD)仪进行, Cu 靶  $K_\alpha$  射线,管电

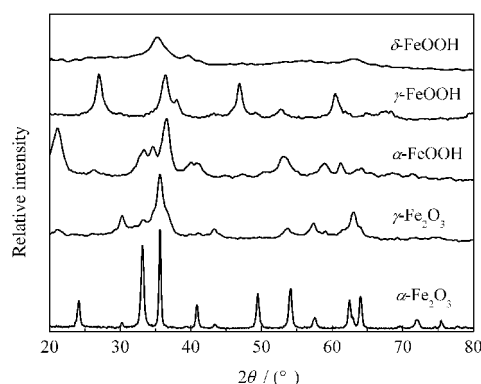


图1 氧化铁和羟基氧化铁的 XRD 谱图  
Fig.1 XRD patterns of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{FeOOH}$

压 40 kV, 管电流 300 mA. 根据最强衍射峰和谢乐公式<sup>[15,16]</sup>, 计算晶体的平均粒径( $d_p$ ), 结果列于表 1. 固体的 BET 比表面积( $S_{\text{BET}}$ )通过美国 Coulter 公司 Omnisorp 100CX 型吸附仪测定,  $\text{N}_2$  为吸附剂. 催化剂在水中的等电点通过美国 Malvern 公司的 DTS 1060 粒径分布仪测定. 催化剂的形貌通过日本 JEOL 公司的 JEM-200CX 型透射电子显微镜分析. 溶液的电子吸收光谱和浓度分析在美国 Agilent 公司的 8453 型紫外-可见(UV-Vis)分光光度计上进行.

### 1.2 光催化实验和分析

实验光源为上海亚明灯具厂生产的 300 W 高压汞灯(主波长 365 nm), 反应器为带有冷凝水夹套的圆柱型普通玻璃容器(注: 只有波长  $\lambda \geq 320$  nm 的紫外光进入反应器). 将 50 mL 含有不同浓度的硝酸银水溶液和 25 mg 催化剂混合, 黑暗下振荡 2 h. 均匀移取 5 mL, 检测滤液中银离子的浓度, 并计算银离子在催化剂表面的吸附量. 剩余的 45 mL 悬浊液

表 1 氧化铁、羟基氧化铁和二氧化钛的物理参数  
Table 1 Physical parameters of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$ , and titanium dioxide

Sample	$d/\text{nm}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$10^4 q_{\text{max}}/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$10^{-4} K/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\sigma_0/\text{nm}^2$
$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	25	63	1.30	1.83	0.80
$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	12	97	3.27	3.35	0.49
$\alpha$ - $\text{FeOOH}$	10	180	2.69	2.90	1.11
$\gamma$ - $\text{FeOOH}$	11	167	5.03	0.43	0.55
$\delta$ - $\text{FeOOH}$	9	171	6.14	0.50	0.46
AT- $\text{TiO}_2$	13	124	7.53	0.45	0.24
PT- $\text{TiO}_2$	24	50	3.45	3.34	0.25

$d_p$  and  $S_{\text{BET}}$  are particle diameter and specific surface area, whereas  $q_{\text{max}}$  and  $K$  are the maximal amount of  $\text{Ag}(\text{I})$  adsorption on the catalyst and the corresponding constant, respectively, measured in water at pH 8.0 and 25 °C.  $\sigma_0$  is the average surface area of each adsorbed  $\text{Ag}(\text{I})$  on the catalyst, calculated from  $q_{\text{max}}$  and  $S_{\text{BET}}$ .

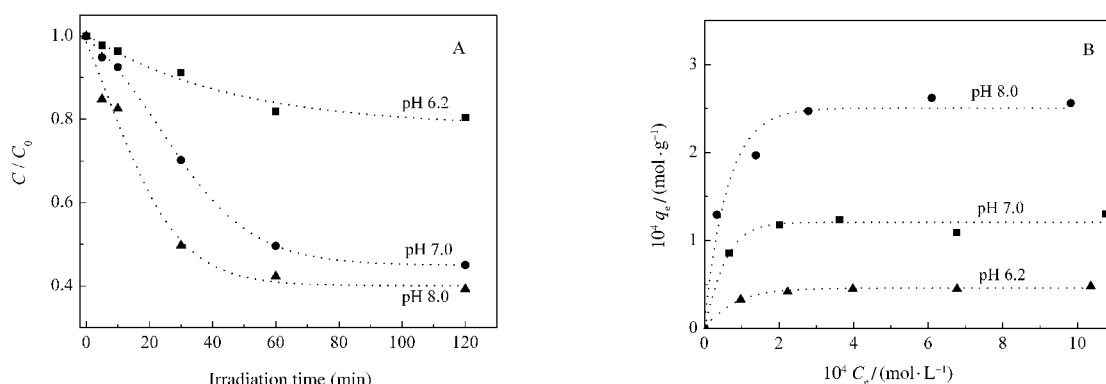


图2 银离子在 $\alpha$ -FeOOH表面的光催化还原(A)和吸附等温线(B)

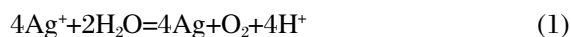
Fig.2 Photocatalytic reduction (A) and adsorption isotherms (B) of silver ions on  $\alpha$ -FeOOH surface

(A)  $0.10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ ,  $0.50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \alpha\text{-FeOOH}$ ; (B)  $0\text{--}1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ ,  $0.50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \alpha\text{-FeOOH}$

用于光催化实验,并跟踪分析银离子随光照时间的变化.银离子浓度通过二甲氨基亚苄基若丹宁显色法测定,检测波长  $467 \text{ nm}$  (摩尔消光系数  $\epsilon=2.2\times 10^4$ ).二价铁离子浓度通过邻菲罗林分光光度法测定<sup>[18]</sup>,检测波长  $510 \text{ nm}$ ( $\epsilon=1.1\times 10^4$ ).

## 2 结果与讨论

在波长  $\lambda \geq 320 \text{ nm}$  的紫外光作用下,水溶液中的硝酸银十分稳定,没有观察到光致分解的发生.但是,当氧化铁和羟基氧化铁存在时,银离子的浓度却随光照时间而逐步下降.以 $\alpha$ -FeOOH为例,图2A表示银离子的浓度随光照时间的变化趋势.在光照的开始阶段,银离子的浓度下降十分明显.随后,银离子的浓度几乎不再发生变化.与此同时,悬浮液的橙红色变得更深,pH值也出现下降(例如,从8.0下降到4.0).此外,溶液的起始pH值越高,银离子的浓度下降就越大.这些变化趋势与 $\text{TiO}_2$ 光催化还原银离子的过程相似<sup>[19]</sup>,表明银离子的光致还原可能发生在催化剂表面.随着反应的进行,悬浮液的pH值下降(式(1)),银离子在催化剂表面的吸附量减少,银离子的光致还原速率因而降低.



$$q_e/q_{\text{max}} = KC_e/(1+KC_e) \quad (2)$$

在 $\alpha$ -FeOOH表面,银离子的饱和吸附量确实随溶液起始pH值的增大而增加.图2B表示银离子的吸附等温线.随着银离子平衡浓度( $C_e$ )的增加,银离子的吸附量( $q_e$ )先增大尔后出现饱和.这种变化趋势符合Langmuir吸附方程(式(2))<sup>[20]</sup>.根据 $C_e/q_e$ 与 $C_e$ 之间的线性关系,可以求得银离子的饱和吸附量( $q_{\text{max}}$ )和吸附常数( $K$ ).结果表明,在起始pH等于6.2、7.0和8.0时, $q_{\text{max}}$ 值分别为 $0.50\times 10^{-4}$ 、 $1.29\times 10^{-4}$ 和 $2.69\times$

$10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $K$ 值分别为 $2.04\times 10^4$ 、 $2.64\times 10^4$ 和 $2.90\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .通过电位滴定分析, $\alpha$ -FeOOH的等电点pH值大约等于8.88<sup>[21]</sup>.悬浮液的pH值越高,固体表面的负电荷越多, $\text{Ag}^+$ 的吸附量就越大<sup>[19]</sup>.

在反应过程中,可以观察到银颗粒的生成.以 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为例,图3表示反应以后的XRD谱图.对照JCPDS标准谱图,该样品除了含有原来的 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (33-0664)和因CO<sub>2</sub>溶解而产生的Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (70-2184)以外,还含有属于立方晶体的银颗粒(87-0597).由于含量低或粒径小,银颗粒的衍射峰强度较弱.此外,在固体的TEM图像中,出现颜色深浅不一的斑点;在悬浊液的紫外-可见吸收光谱图中,谱图的基线随光照时间逐渐上飘;在反应之后, $\text{Ag}^+$ 的总浓度显著下降( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 为洗脱液).这些现象都说明体系产生了银颗粒<sup>[22]</sup>.

对于银离子的还原,不同的氧化铁和羟基氧化铁表现出不同的光催化活性.这首先是因为它们在吸附银离子方面存在着明显的差异.在pH=8.0的水溶液中,银离子在这些催化剂上的吸附等温线都符

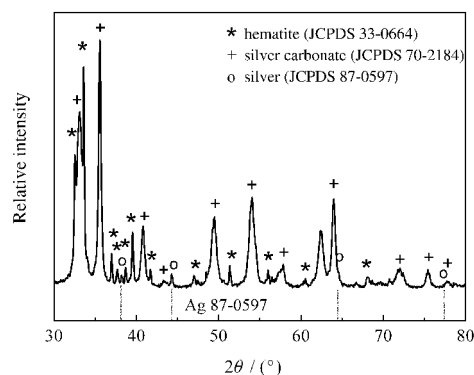


图3 反应后 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固体的XRD谱图

Fig.3 XRD pattern of the irradiated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid  
 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ ,  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; initial pH 8.0; irradiation time 8 h

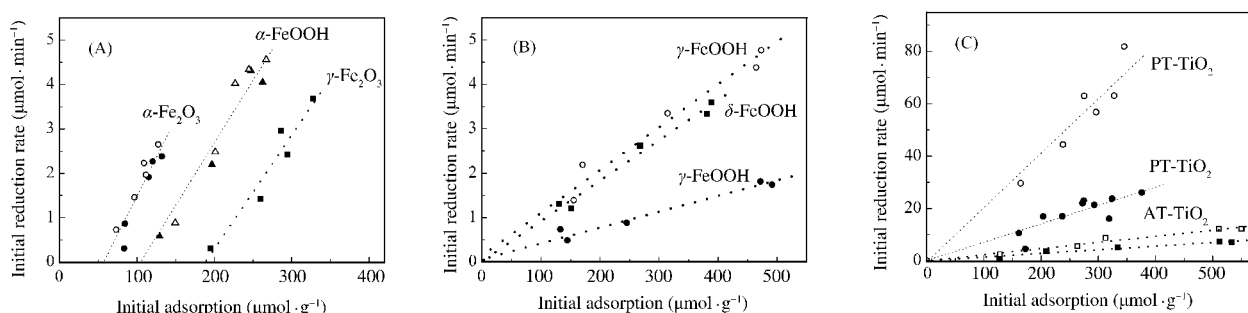


图4 银离子的起始吸附量对其起始还原速率的影响

Fig.4 Effect of the initial amount of Ag(I) adsorption on the initial rate of Ag(I) reduction

The measurement was made at pH 8.0 in the atmosphere of air (solid bars) and N<sub>2</sub> (hollow bars).

合 Langmuir 吸附方程(式(2)), 相应的吸附常数列于表 1. 银离子饱和和吸附量( $q_{\max}$ )的高低与催化剂的比表面积( $S_{\text{BET}}$ )大小有关, 但是它们之间的变化趋势并不完全一致. 假设银离子在催化剂表面为单层吸附, 则每个吸附态的银离子所占据的平均面积( $\sigma_0$ )应该等于  $N_A q_{\max} / S_{\text{BET}}$  (其中  $N_A$  为 Avogadro 常数), 结果列于表 1. 在不同的氧化铁和羟基氧化铁表面, 这种平均面积相差很大( $\sigma_0=0.46-1.11 \text{ nm}^2$ ), 而在二种不同的 TiO<sub>2</sub> 表面, 银离子吸附的平均面积却基本相同 ( $\sigma_0=0.24-0.25 \text{ nm}^2$ ). 也就是说, 银离子在氧化铁和羟基氧化铁上的吸附行为比较复杂, 并不一定都是通过静电引力而进行的.

为了比较不同氧化铁和羟基氧化铁的光催化活性, 必须考察银离子吸附对光催化反应的影响. 结果表明, 在所有催化剂上, 银离子的起始还原速率都随其起始吸附量的增加而线性增大(图 4), 说明银离子的光致还原确实发生在催化剂表面. 但是, 线性拟合后的直线有的通过原点, 有的则与  $x$  轴相交, 且该截距大约是银离子最大吸附量的一半. 前一类催化剂包括  $\delta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、PT-TiO<sub>2</sub> 和 AT-TiO<sub>2</sub>, 后一类催化剂包括  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-FeOOH}$ . 此外, 通入 N<sub>2</sub> 以后, 银离子在前一类催化剂上的还原速率显著上升, 而在后一类催化剂上银离子的还原速率却几乎不变. 前者可归结为 O<sub>2</sub> 与银离子竞争固体表面的还原性物种, 例如半导体导带的光生电子. 后者可能是由于 O<sub>2</sub> 与  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-FeOOH}$  之间的相互作用力较强, 以至于吸附在固体表面的 O<sub>2</sub> 很难被 N<sub>2</sub> 清除. 在  $x$  轴上出现截距的现象或许也与这种强吸附的 O<sub>2</sub> 有关, 它可能优先地被固体表面的活性物种还原, 尔后吸附的银离子才被还原.

由于银离子的还原速率与其吸附量密切相关, 图 4 的直线斜率可被用来表达不同催化剂之间的

相对光催化活性. 在没有 N<sub>2</sub> 的条件下, 这种斜率的相对大小是 PT-TiO<sub>2</sub>(7.3)> $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (4.0)> $\alpha\text{-FeOOH}$ (2.8)> $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.6)>AT-TiO<sub>2</sub>(1.4)> $\gamma\text{-FeOOH}$ (0.91)> $\delta\text{-FeOOH}$ (0.36). 也就是说, 在五种不同的氧化铁和羟基氧化铁中,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\delta\text{-FeOOH}$  分别是较好的和较差的光催化剂. 这与先前采用这些氧化铁和羟基氧化铁光催化降解有机物时得到的结论基本一致<sup>[1]</sup>, 主要归结于它们之间结晶度的差异(图 1). 在这些氧化铁和羟基氧化铁中,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的 XRD 衍射峰较强,  $\delta\text{-FeOOH}$  的 XRD 衍射峰较弱. 半导体的结晶度越高, 光生载流子的产生和迁移就越快, 从而有利于它们与表面的目标物种发生化学反应<sup>[12]</sup>. PT-TiO<sub>2</sub> 的光催化活性高于 AT-TiO<sub>2</sub>, 主要是前者具有特殊的组成和结构<sup>[2,23]</sup>.

有报道<sup>[24,25]</sup>称, 在 TiO<sub>2</sub> 光催化体系中加入甲酸(FA), 能够提高因 O<sub>2</sub> 被导带光生电子还原而产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成率. 这是因为 FA 被光生空穴氧化后, 产生的 HCO<sub>2</sub> 能向导带注入电子或直接与 O<sub>2</sub> 反应, 从而产生额外的导带电子或 O<sub>2</sub><sup>-</sup>. 由于 FA 在自然界广泛存在, 并能被氧化铁和羟基氧化铁光催化所降解<sup>[7]</sup>, 本文也考察了 FA 对氧化铁和羟基氧化铁光催化还原银离子可能产生的影响. 遗憾的是, 加入 FA 反而降低了银离子的光催化还原速率(图 5). 与此相关, 加入 FA 也使银离子的吸附量下降了 57%. 在 pH=8.0 的条件下, FA( $\text{p}K_{\text{a}}=3.4$ )完全以甲酸根形式存在, 这说明甲酸根占据了催化剂上原来用于吸附银离子的位点. 但是, 在相同条件下, 加入水杨酸(SA)却能提高银离子的光催化还原速率(图 5c). SA 是二元酸( $\text{p}K_{\text{a}1}=3.0$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2}=13.4$ )<sup>[26]</sup>, 它的存在也使银离子的吸附量下降了 20%. 吸附在催化剂表面的 SA 能够消耗价带空穴, 促进光生载流子的分离, 从而提高了导带电子还原银离子的速率. 这进一步说明, 银离子

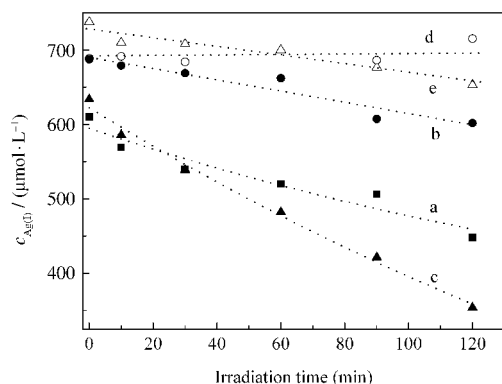


图5 甲酸(FA)和水杨酸(SA)对银离子还原的影响  
**Fig.5 Effect of formic acid (FA) and salicylic acid (SA) on the photoreduction of silver ions**  
 (a)  $\alpha$ -FeOOH, (b)  $\alpha$ -FeOOH+FA, (c)  $\alpha$ -FeOOH+SA, (d) FA, (e) SA;  
 $0.70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ ,  $0.50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \alpha\text{-FeOOH}$ ,  $0.18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ SA}$ ,  
 $0.35 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ FA}$ , pH 8.0

的光致还原发生在催化剂表面. 在  $\text{Ag}^+$  的吸附量不受严重影响的前提下, 加入空穴捕获剂能够加快  $\text{Ag}^+$  的光催化还原.

### 3 结论

本文研究了五种具有不同晶体类型的氧化铁和羟基氧化铁对水溶液中银离子紫外光光致还原的影响. 在这些催化剂表面, 银离子的起始还原速率均与其起始吸附量成正比关系. 这种速率变化的幅度可以用来比较这些催化剂的光催化活性. 相比之下,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的光催化活性较高, 而  $\delta\text{-FeOOH}$  的光催化活性较低. 它们之间的光活性差异正好对应于 XRD 衍射峰的强弱, 表明半导体的结晶度是影响光催化活性的重要因素之一. 另一方面, 虽然银离子在这些催化剂表面的吸附等温线符合 Langmuir 吸附方程, 但这并不代表银离子就是单层吸附. 从甲酸和氮气的影 响看, 银离子在氧化铁和羟基氧化铁表面的吸附行为较为复杂, 这就导致了不同催化剂对银离子吸附和氧气的影 响产生不同的响应. 因此, 后续研究应该对氧化铁和羟基氧化铁光生电子的产生及其还原氧分子的过程进行深入的研究.

### References

- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*: 69
- Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. *Progress in Solid State Chemistry*, **2004**, *32*: 33
- Thompson, T. L.; Yates, Jr. J. T. *Chem. Rev.*, **2006**, *106*: 4428
- Emeline, A. V.; Zhang, X.; Jin, M.; Murakami, T.; Fujishima, A. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*: 7409
- Jolivet, J. -P.; Chaneac, C.; Trone, E. *Chem. Commun.*, **2004**: 481
- Siffert, C.; Sulzberger, B. *Langmuir*, **1991**, *7*: 1627
- Pehkonen, S. O.; Slefert, R.; Erei, Y.; Webb, S.; Hoffmann, M. R. *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, *27*: 2056
- Sulzberger, B.; Laubscher, H. *Mar. Chem.*, **1995**, *50*: 103
- Bandara, J.; Tennakone, K.; Kiwi, J. *Langmuir*, **2001**, *17*: 3964
- Liu, C.; Li, F.; Li, X.; Zhang, G.; Kuang, Y. *J. Mol. Catal. A*, **2006**, *252*: 40
- Du, W.; Xu, Y.; Wang, Y. *Langmuir*, **2008**, *24*: 175
- Wang, Y.; Du, W.; Xu, Y. *Langmuir*, **2009**, *25*: 2895
- Leland, J. K.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*: 5076
- Duret, A.; Gratzel, M. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*: 17184
- Kay, A.; Cesar, I.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*: 15714
- He, Y. P.; Miao, Y. M.; Li, C. R.; Wang, S. Q.; Cao, L.; Xie, S. S.; Yang, G. Z.; Zou, B. S.; Burda, C. *Phys. Rev.*, **2005**, *71*: 125411
- Meng, Z.; Jia, Z. B.; Wei, Y. *Journal of Hebei Normal University (Natural Science)*, **2004**, *28*: 55 [孟 哲, 贾振斌, 魏 雨. 河北师范大学学报(自然科学版), **2004**, *28*: 55]
- Tamura, H.; Goto, K.; Yotsuyanagi, T.; Nagayama, M. *Talanta*, **1974**, *21*: 314
- Ohtani, B.; Okugawa, Y.; Nishimoto, S.; Kagiya, T. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*: 3551
- Adamson, A. W. *Physical chemistry of surfaces*. 5th ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1990: 422-426
- Sherman, D. M. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2005**, *69*: 3249
- Du, W. P. Ph. D. Dissertation. Hangzhou: Zhejiang University, 2008 [杜卫平. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2008]
- Hurum, D. C.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer, M. C. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*: 977
- Maurino, V.; Minero, C.; Mariella, G.; Pelizzetti, E. *Chem. Commun.*, **2005**: 2627
- Mrowetz, M.; Selli, E. *New J. Chem.*, **2006**, *30*: 108
- Geiser, L.; Henchoz, Y.; Galland, A.; Carrupt, P. A.; Veuthey, J. L. *J. Sep. Sci.*, **2005**, *28*: 237