

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

吸附相反应技术制备 TiO₂ 的结晶过程以及光降解气相甲苯

王 挺 蒋 新* 吴艳香

(浙江大学材料与化工学院, 杭州 310027)

摘要: 研究了吸附相反应技术制备纳米 TiO₂ 的结晶过程, 并探讨了该过程对 TiO₂ 光催化活性的影响. 利用 XRD 测定了不同温度和时间焙烧后 TiO₂ 的晶型以及晶粒粒径的变化, 发现即使焙烧温度高达 900 °C, TiO₂ 仍维持纯锐钛矿晶型. 随着焙烧温度的增加, TiO₂ 的晶粒粒径变化不大, 均在 7 nm 以下, 在焙烧温度高于 700 °C 时, 锐钛矿结晶峰的峰面积随温度增加, 峰面积保持不变. 改变焙烧时间基本不影响 TiO₂ 的晶型和晶粒粒径, 因而其光催化活性变化也较小. 光降解气相甲苯实验表明, 700 °C 焙烧后样品的催化活性最高, 且优于商用 P25 光催化剂.

关键词: 吸附相反应技术; 纳米 TiO₂; 结晶; 光降解

中图分类号: O647; TQ03

Crystallization of Nano TiO₂ Prepared by Adsorption Phase Reaction Technique and Photo-degradation of Gaseous Toluene

WANG Ting JIANG Xin* WU Yan-Xiang

(College of Material and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

Abstract: The crystallization of nano TiO₂ prepared by adsorption phase reaction technique and the influence of crystallization on photo-catalytic activity of TiO₂ were explored. XRD was employed to study the change of crystalline form and grain size of TiO₂ under different sintering temperatures and times. The results indicated that there was also pure anatase TiO₂ in samples, even when the sintering temperature reached 900 °C. With increase of sintering temperature, grain size of TiO₂ was below 7 nm and changed little. Whereas the peak area of anatase TiO₂ increased with sintering temperature and remained unchanged when temperature reached 700 °C. However change of sintering time influenced little on crystalline form and grain size of TiO₂, so its photo-catalytic activity also changed little with sintering time increasing. Photo-degradation of gaseous toluene indicated that the sample sintered under 700 °C had the highest photo-catalytic activity and its activity was better than P25.

Key Words: Adsorption phase reaction technique; Nano TiO₂; Crystallization; Photo-degradation

随着人们对环境问题的日益关注, 利用半导体光催化剂去除挥发性有机污染物(volatile organic compounds, VOCs)已经成为目前环境治理中的热点^[1,2]. 由于高效和无二次污染等特点, 纳米TiO₂成为目前最引人注目的半导体光催化剂^[3-5]. 通常纳米TiO₂的粒子粒径越小, 其催化性能越高, 如当粒子粒径从 16 nm 减少至8 nm 之后, 其光催化活性可以

提高 6 倍多^[6]. 为了得到稳定的小粒径粒子, 提出了多种新型的制备方法. 其中吸附相反应技术(吸附法)由于能简便有效地控制粒子粒径, 而具有广泛的应用前景.

吸附相反应是微反应器制备技术的一种, 它利用固体表面吸附层作为反应器以及纳米粒子生成场所, 可以通过改变实验条件来改变吸附层的形貌, 从

Received: December 29, 2007; Revised: February 21, 2008; Published on Web: April 2, 2008.

*Corresponding author. Email: jiangx@zju.edu.cn; Tel: +86571-87952828.

国家自然科学基金(20776126 和 20476088)资助项目

而非非常简便地对粒子形貌进行调控. Dekany 等^[7,8]首先利用吸附相反应技术在载体表面原位制备了多种纳米材料, 如 Pd、CdS 等. 在我们前期工作中^[9,10], 就利用该技术在 SiO_2 表面制备了粒径在 2–7 nm 的纳米 TiO_2 粒子. 通过比较浸渍法的结果, 发现吸附相反应技术得到的 TiO_2 粒子粒径小、分散性好. 这些优异的性能使得利用吸附相反应技术得到的纳米 TiO_2 的光催化活性要远远高于浸渍法得到的纳米粒子^[11].

除了粒子粒径之外, 影响纳米 TiO_2 光催化活性的另一个重要因素就是晶型. 一般认为锐钛矿晶型的 TiO_2 具有较高催化活性^[12,13], 而 TiO_2 结晶以及晶型转变都与热处理条件有较大关系. 本文在前期工作的基础上^[11], 选择了光催化降解甲基橙反应, 在活性最高催化剂的制备条件下, 进一步设计了不同焙烧温度和焙烧时间实验. 研究吸附相反应技术 (adsorption phase reaction technique, APRT) 得到 TiO_2 在不同焙烧条件下的结晶过程, 并结合对甲苯的气相光降解来考评 TiO_2 结晶过程的变化对其光催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 实验试剂与分析仪器

实验试剂: 二氧化硅, 平均粒径 12 nm, 比表面积 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Degussa 公司 AEROSIL 200); 钛酸丁酯, 分析纯 (常州蓝天化工厂); 无水乙醇, 分析纯, (上海试剂一厂); 甲苯, 分析纯 (杭州化学试剂有限公司).

分析仪器: 用 D/max-rA 转靶 X 射线多晶衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 测定 TiO_2 晶型和晶粒粒径. AUTOSORB-1-C 气体吸附仪测定光催化剂的比表面积. GC9790a 气相色谱 (毛细管色谱柱, ATOV-225) 测定光降解实验中甲苯的含量.

1.2 吸附相反应法制备 TiO_2

取 0.5 g 亲水性、大比表面积的纳米级载体 SiO_2 , 200 mL 无水乙醇和 1.5 mL 去离子水置于三口烧瓶中, 在不同温度下搅拌吸附、反应. 由于 SiO_2 的选择性吸附作用, 其表面逐渐形成富含水的吸附层 (如图 1). 在吸附 12 h 达到平衡后, 另取 50 mL 乙醇加入 2.15 g 的钛酸丁酯, 把该钛酸丁酯的乙醇溶液滴加到已经达到吸附平衡的体系中, 钛酸丁酯通过扩散作用到达 SiO_2 表面, 在吸附水层中发生水解、缩聚反应, 反应一定时间后, 经过多次离心、再分散、洗涤以及烘干后, 在各个温度下焙烧后得到样品.

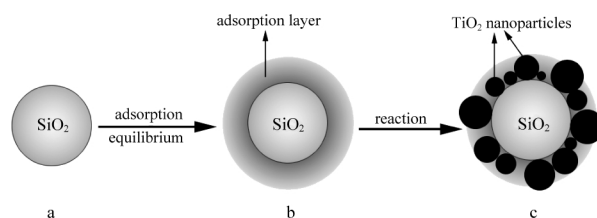


图 1 低水溶液浓度下吸附法制备纳米 TiO_2 原理示意图
Fig.1 Scheme of preparation of TiO_2 in adsorption layer at low aqueous solution concentration

(a) dispersion of supporter in binary liquids system; (b) adsorption equilibrium; (c) particles distribution after reaction

1.3 光催化实验

将一定量的催化剂分散于溶剂中后, 均匀地涂覆在平板表面. 然后放入烘箱 ($120 \text{ }^\circ\text{C}$) 烘干除去溶剂.

将烘干后的涂覆了光催化剂的平板放入自制聚四氟乙烯反应器 (15 W, 254 nm 紫外光源, 反应器体积 52.2 dm^3 , 见图 2), 并注入定量的甲苯饱和蒸汽, 在风扇的搅拌下, 当暗态吸附达到平衡后打开紫外光源进行光催化降解反应, 间隔一定时间取样, 利用 GC 测定甲苯的含量. 降解完成后由甲苯含量变化曲线计算得到反应速率常数. 在相同条件下, 仅加入载体 SiO_2 进行光催化空白实验, 以扣除空白实验的影响.

本文着眼于一定光照强度下的催化动力学, 为避免催化剂分布不均出现空白表面, 首先进行了催化剂用量实验, 确定了最低的催化剂用量 (即在该用量以上, 动力学常数不随催化剂用量而改变). 所有实验 (除 P25 催化剂以外) 均在该用量以上进行.

2 结果和讨论

2.1 焙烧温度实验

2.1.1 焙烧温度对 TiO_2 晶型和晶粒粒径的影响

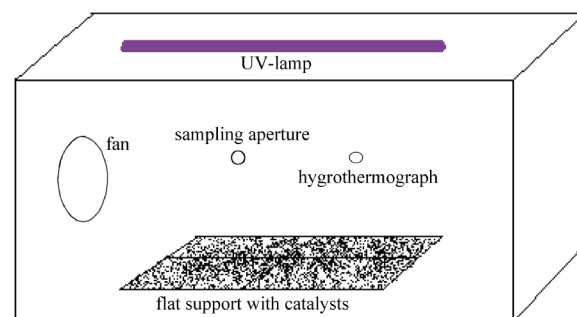


图 2 光催化反应装置图
Fig.2 Scheme of photocatalysis reactor

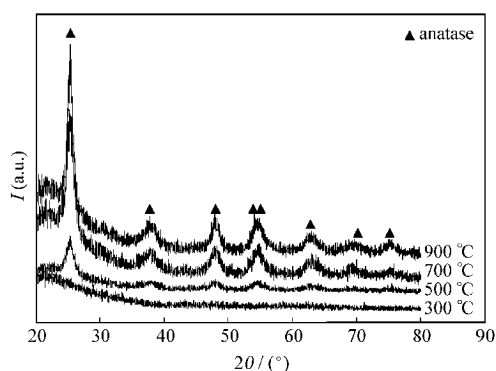


图3 样品在不同温度焙烧后的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of samples after sintering at different temperatures

由 TiO₂ 的结晶过程研究可知, 焙烧温度是 TiO₂ 结晶过程以及晶型变化的关键因素之一. 而在前期工作中, 作者发现 TiO₂ 晶型的变化对其光催化活性有一定的影响. 为了进一步研究 TiO₂ 的结晶过程以及晶型变化对其催化活性的影响, 作者在不同的温度焙烧 1.5 mL 水量的吸附法样品^[1], 得到各个温度焙烧 5 h 后样品的 XRD 图(图 3)

由图 3 可以看出, 当焙烧温度为 300 °C 时, 吸附法得到的 TiO₂ 不能形成晶型, 仍保持无定型状态. 其他三个温度焙烧后的 TiO₂ 都是纯锐钛矿型, 没有出现金红石型. 随着焙烧温度的增加, 结晶峰变得更加明显, 尤其当焙烧温度从 500 °C 升高至 700 °C 时.

根据 TiO₂ 结晶过程的文献^[14,15], 单一纳米 TiO₂ 粒子在 300–400 °C, 甚至 300 °C 以下焙烧 2 h 后, XRD 图谱中就已经出现非常明显的锐钛矿 TiO₂ 的结晶峰, 这就说明单一纳米 TiO₂ 比实验得到的 TiO₂ 复合材料更容易形成晶型. 文献中还指出, 当焙烧温度升高到 450 °C 以上时, 锐钛矿型的 TiO₂ 就逐渐向金红石型转变, 在焙烧温度超过 600 °C, 锐钛矿型 TiO₂ 就会基本消失. 在前期工作中^[1], 作者也发现 500 °C 焙烧 5 h 时, 1.5 mL 水量的浸渍法样品中就出现了较明显的金红石型 TiO₂. 而在图 3 中, 即使焙烧温度高达 900 °C, 吸附法得到的样品中仍维持纯锐钛矿型的 TiO₂.

结合纳米 TiO₂ 复合材料的研究, 作者认为这是由于纳米 SiO₂ 的网络结构对其表面生成的 TiO₂ 结晶过程的阻碍^[16,17], 从而使得吸附法样品中纳米 TiO₂ 在 300 °C 焙烧后, 仍能维持或基本保持无定型结构. 另外, SiO₂ 的这种网络结构不但增加了 TiO₂ 形成晶体的难度, 还能阻碍锐钛矿型 TiO₂ 向金红石型的转

表 1 不同温度焙烧后 TiO₂ 晶粒粒径
Table 1 Grain size of TiO₂ after sintering at different temperatures

T/°C	300	500	700	900
d/nm	–	5.20	6.16	7.36

变. 而且由于吸附法采用 SiO₂ 表面的吸附层作为反应和纳米 TiO₂ 粒子生长的场所, 样品中 Si 和 Ti 以 Si–O–Ti 等化学键形式稳定地结合在一起, 因此 SiO₂ 的网络结构对吸附法得到的 TiO₂ 的作用更稳定更强烈, 即使焙烧温度高达 900 °C, 焙烧 5 h 后得到的纳米 TiO₂ 仍是纯的锐钛矿型.

拟合 XRD 谱图中 $2\theta=48^\circ$ 峰高的锐钛矿峰得到半高宽, 然后按照 Scherrer 公式来计算晶粒的平均粒径. 表 1 为 TiO₂ 经过各个温度焙烧后的晶粒粒径.

从表 1 中的数据可以发现, 在较苛刻的焙烧条件下, 吸附法得到的 TiO₂ 的晶粒粒径仍能维持在 10 nm 以下, 而前期工作^[1]中仅 700 °C 焙烧后浸渍法 TiO₂ 的晶粒粒径就达到了 70 nm. 这就说明了, 吸附法载体表面吸附层作为粒子生长场所抑制了粒子的生长, 得到的高分散、小粒径的纳米 TiO₂ 粒子. 同时吸附法中 SiO₂ 表面与 TiO₂ 稳定结合, 在结晶过程中, SiO₂ 不仅能够抑制纳米 TiO₂ 晶体的生长, 也能保持纳米 TiO₂ 的小粒径和高分散性.

对比图 3 以及表 1 的数据还可以发现, 当焙烧温度从 500 °C 升高至 700 °C 时, TiO₂ 的晶粒粒径仅增加了 1 nm, 但是图 3 中 700 °C 焙烧后样品的结晶峰却非常明显. 根据对结晶过程的研究, 认为这是由于样品中 TiO₂ 结晶度增加, 也就是锐钛矿型 TiO₂ 含量增加的结果. 在 500 °C 焙烧 5 h 后, 仅有部分 TiO₂ 形成锐钛矿型的结晶, 样品中仍有大量无定型的 TiO₂, 因此样品中锐钛矿型 TiO₂ 的结晶峰是比较微弱的. 当焙烧温度提高到 700 °C 时, 大量无定型 TiO₂ 转变成锐钛矿型, 而由于 SiO₂ 的抑制作用, 形成晶型的 TiO₂ 仍能保持小粒径和较高分散性. 所以在图 3 中锐钛矿 TiO₂ 的结晶峰峰强有所增加, 而其晶粒粒径却没有明显变化.

2.1.2 光催化实验

在 25 °C、相对湿度 8% 左右的条件下, 进行光催化降解气相甲苯, 并同时进行了空白实验以除去空白影响. 图 4 是各个温度焙烧后的催化剂光催化降解气相甲苯的曲线.

从降解甲苯的曲线(图 4)来看, 本文采用的浓度范围内的光催化降解反应可以用一级反应动力学方

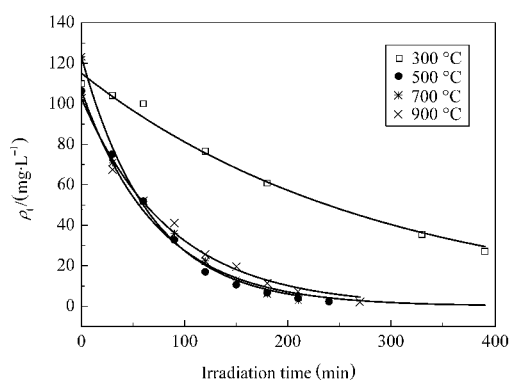


图4 不同温度焙烧样品光催化降解甲苯曲线
Fig.4 Degradation of toluene by samples sintered under different temperatures

程来描述,这与文献报道的在低浓度时挥发性有机物光催化反应的动力学规律一致^[18].当焙烧温度为300 °C时,甲苯的浓度下降得较慢,在7 h左右还不能降解完全.而其他三个温度焙烧后,甲苯浓度都下降得较快,在6 h左右甲苯浓度就趋于0,基本降解完全,这就说明锐钛矿晶型形成能够大大提高TiO₂的光催化活性.为了能更清楚地对比出各个温度焙烧后TiO₂的光催化活性,本文利用一级反应的数据处理方法得到其降解反应速率常数(k_d)(图5).

随着焙烧温度升高,TiO₂光催化剂活性先增加后减小.700 °C焙烧后的催化剂活性最高.焙烧温度从300 °C升高至500 °C,晶型从无定形到锐钛矿型发生了转变,光催化活性得以提高,因此其反应速率常数呈现急速升高.当焙烧温度从500 °C增加至700 °C,XRD图中样品TiO₂的锐钛矿结晶峰面积有较明显的增加,也就是锐钛矿型TiO₂的数量有了较大的增加,因此样品的光催化活性也随之增大,但光催化活性增加却没有像峰面积这么明显.

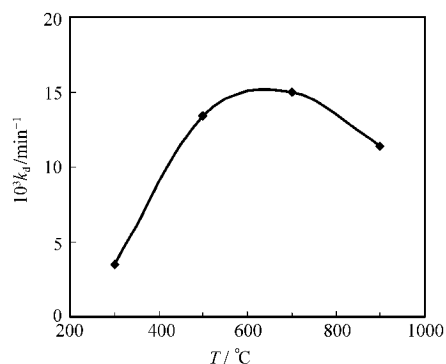


图5 光降解速率(k_d)和催化剂焙烧温度的关系
Fig.5 Dependence of degradation rate constant (k_d) on sintering temperature of catalysts

焙烧温度增加至900 °C时,样品的XRD结晶峰变化不明显,其晶粒粒径略为增加,但样品900 °C焙烧后的光催化活性却明显降低.除了晶粒粒径少量增加之外,作者认为活性的降低还可能由于高温焙烧后样品团聚导致比表面积降低引起(500 °C和900 °C焙烧后,BET测得样品比表面积分别为159.6和141.9 m²·g⁻¹).有机物的光降解反应一般分为反应物的扩散过程、吸附过程、表面反应过程以及产物的脱附过程.而在气相光催化降解中,反应物的吸附过程是决定反应速率的关键步骤.催化剂的表面积大,吸附的反应物就多,反应的速率就快.焙烧温度较高时,由于团聚导致催化剂的比表面积下降,其光催化活性也降低.另外低温下焙烧后TiO₂粒子的锐钛矿结晶存在着缺陷,这种缺陷能促进光催化反应的进行^[19,20].而随着焙烧温度的增加,锐钛矿结晶趋于完整,表面缺陷结构减少,也会导致TiO₂光催化活性的降低.

由图5可以看出,当TiO₂从无定型转变成锐钛矿型时,其光催化活性有极大的提高.但TiO₂的晶粒粒径、晶型含量、比表面积以及结构缺陷等与光催化活性的关系以及各个影响因素的权重,需要进一步的实验工作来证明.

2.2 不同焙烧时间实验

2.2.1 焙烧时间对TiO₂晶型和晶粒粒径的影响

从2.1节的结果可知,TiO₂的结晶过程对其光催化效果有较大的影响.根据TiO₂的结晶过程研究,除了焙烧温度之外,焙烧时间也是影响其结晶的关键因素.在2.1节的基础上,作者选择了700 °C焙烧不同时间,得到了焙烧不同时间后样品的XRD图(图6).

从图6可以看出,700 °C焙烧不同时间得到的

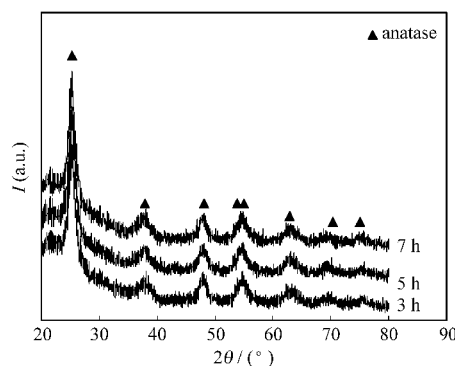


图6 700 °C焙烧不同时间后样品的XRD图
Fig.6 XRD patterns of samples sintered under 700 °C for different times

表 2 700 °C 焙烧不同时间后 TiO₂ 晶粒粒径及其催化光降解甲苯的降解速率常数

Table 2 Grain size of TiO₂ sintered and degradation rate constant of toluene under 700 °C for different times

t/h	3	5	7
d/nm	6.77	6.16	6.74
10 ³ k _d /min ⁻¹	13.82	15.05	15.02

也都是纯锐钛矿型 TiO₂, 没有出现金红石型. 在 700 °C 焙烧温度下, 即使焙烧 3 h, 锐钛矿型 TiO₂ 的结晶峰也非常明显. 随着焙烧时间的增加, 图中锐钛矿结晶峰的峰面积基本不变. 同样拟合 XRD 谱图中 48° 峰高的锐钛矿峰得到半高宽, 然后按照 Scherrer 公式来计算晶粒的平均粒径(表 2). 考虑到用衍射峰宽化计算晶粒粒径误差较大这一因素, 可以认为 700 °C 焙烧不同时间后得到的 TiO₂ 晶粒粒径基本相同, 结合图 6 的结果可以认为, 700 °C 焙烧 3 h 后得到的 TiO₂ 结晶就基本完全, 增加焙烧时间对 TiO₂ 的结晶过程影响不大.

2.2.2 光催化实验

同样在 25 °C、相对湿度 38% 左右的条件下, 进行光催化降解甲苯, 并同时进行了空白实验以除去空白影响. 表 3 就是经过不同焙烧时间后的催化剂降解甲苯的光降解速率见表 2.

由图 6 及图 5 可以看出, 在 700 °C 焙烧 3 h 后, 由于大量的锐钛矿型 TiO₂ 生成, 催化剂已经具有和 500 °C 下焙烧 5 h 几乎相当的催化降解速率常数. 而焙烧时间增加至 5 h 时, 晶型含量略有增加, 因此光催化反应速率常数也略有提高. 再延长焙烧时间, 结晶峰的峰面积和晶粒粒径都基本不变, 对提高催化剂的活性不会有帮助.

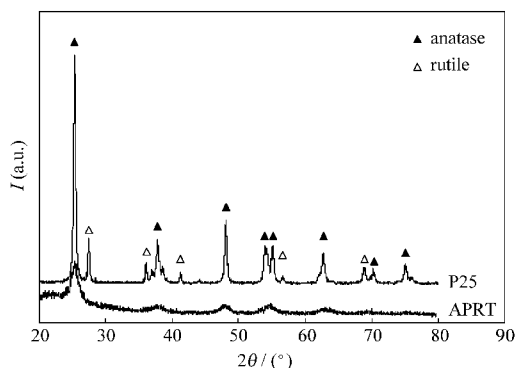


图 7 700 °C 焙烧 5 h 后吸附法样品和 P25 的 XRD 图
Fig.7 XRD patterns of samples by APRT and P25

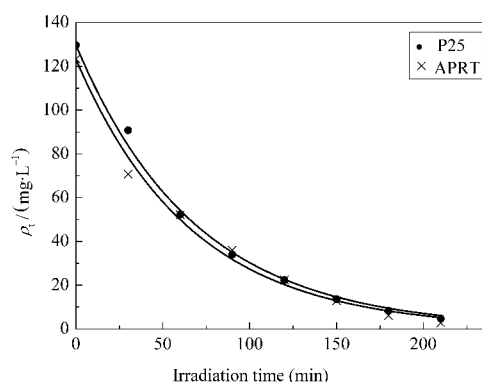


图 8 吸附法样品和 P25 的光降解甲苯曲线
Fig.8 Degradation of toluene by APRT sample and P25
0.6 g photo-catalyst

2.3 与 P25 的比较

2.3.1 晶型与晶粒粒径的比较

吸附法得到的样品中 TiO₂ 以纯锐钛矿型存在, 而 P25 中金红石和锐钛矿型并存, 其中锐钛矿型 TiO₂ 相对含量为 75%, 其中锐钛矿晶型的 TiO₂ 的平均晶粒粒径为 24 nm.

2.3.2 光催化活性的比较

在相同 TiO₂ 含量下, 对比催化活性最高的 700 °C 下焙烧 5 h 的吸附法样品与 P25 光降解甲苯曲线(图 8), 可以看出两者在相同时间内降解甲苯的能力几乎一样, 700 °C 下焙烧 5 h 的纳米 TiO₂/SiO₂ 光催化剂降解速率稍高于 P25.

但是当催化剂用量都减少一半时, 可以看出吸附法得到的催化剂的光催化活性明显高于 P25(如图 9), 两者的光降解速率常数以及单位 TiO₂ 的光降解速率常数列于表 3. 表 3 的数据表明, P25 反应速率常数变化与其用量的变化相同, 说明在高、低催化

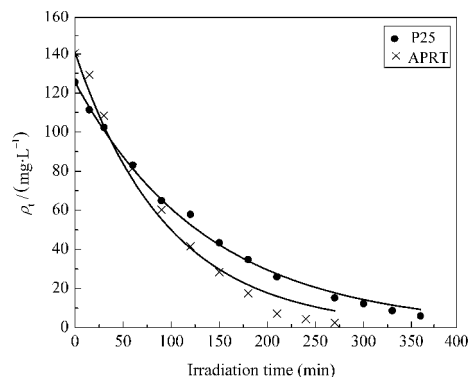


图 9 吸附法样品和 P25 光降解甲苯曲线
Fig.9 Degradation of toluene by APRT sample and P25
0.3 g photo-catalyst

表 3 吸附法样品和 P25 的光降解速率常数
Table 3 Degradation rate constant of APRT sample and p25

	0.6 g photo-catalyst		0.3 g photo-catalyst	
	APRT sample	P25	APRT sample	P25
$10^3 k_d / \text{min}^{-1}$	14.98	14.49	10.35	7.24
$10^3 k_d / (\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$	71.13	69.00	94.09	65.82

k_d : degradation rate constant of unit mass of TiO_2

剂浓度下,其动力学均较好地反映了催化剂的活性.而对于吸附法制备的 TiO_2 ,其反应常数变化与用量变化不一致.为更好描述催化剂用量的影响,我们先把该反应速率常数换算为以单位质量催化剂为基准的速率常数.从表 3 中的换算结果可以看出,对于吸附法制备的催化剂,催化剂用量减半,单位质量催化剂上的反应速率增大,说明在催化剂用量较多时,部分催化剂没有完全发挥作用.这可能是由于吸附法制备的催化剂粒径小、分散性好,平板表面无法铺展所有的光催化剂,部分下层的催化剂不能得到充分的紫外光照射.而粒径较大的 P25 在平板表面能得到全部铺展,因而全部的 P25 都能利用紫外光进行光降解.

从紫外光利用方面来说,当催化剂用量较小时,P25 催化剂不能全部铺满平板表面,因而不能有效利用照射在平板表面的所有紫外光,此时催化剂的粒径和分散性就决定了有效利用紫外光的面积.吸附法制备的催化剂由于粒径小、分散性好,在平板表面铺展的面积大,对紫外光的利用率就较高.

3 结论

(1) 当焙烧温度超过 500 °C 时,吸附法得到的 TiO_2 均维持纯锐钛矿晶型,即使焙烧温度高达 900 °C.锐钛矿型 TiO_2 含量随着焙烧温度增加而增加,但其晶粒粒径则随焙烧温度变化不大.

(2) 锐钛矿晶型的出现以及含量的增加都会大大影响 TiO_2 的光催化活性.700 °C 焙烧 5 h 后,催化剂的光催化活性最高,而焙烧温度继续增加则会导致 TiO_2 光催化活性的降低.

(3) 700 °C 焙烧 3 h 后样品中就出现了较大量锐钛矿晶型 TiO_2 ,随着焙烧时间增加,晶型含量以及晶粒粒径都变化不大,因此其光催化活性也相差不大.

(4) 对单位质量 TiO_2 的光催化反应速率常数,吸附法催化剂高于 P25 光催化剂.

References

- Jeong, J.; Sekiguchi, K.; Lee, W.; Sakamoto, K. J. *Photochem. Photobio. A*, **2005**, *169*(3): 279
- Danion, A.; Disdier, J.; Guillard, C.; Paise, O.; Jaffrezic-Renault, N. *Appl. Catal. B*, **2005**, *62*(3-4): 274
- Coleman, H. M.; Egging, B. R.; Byrne, J. A. *Appl. Catal. B*, **2000**, *24*(1): L1
- Hidalgo, M.C.; Bahnemann, D. *Appl. Catal. B*, **2005**, *61*(3-4): 259
- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*(1): 69
- Dina, F.; John, K.; David, A. J. *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*(15): 5851
- Dekany, I.; Turi, L.; Kiraly, Z. *Appl. Clay Sci.*, **1999**, *15*(20): 221
- Dekany, I.; Turi, L.; Suzucs, A. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1998**, *141*(3): 397
- Jiang, X.; Wang, T.; WANG, Y. W. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**, *234*(1-3): 9
- Wang, T.; Jiang, X. *J. Chem. Ind. Eng.*, **2003**, *24*(12): 1779 [王挺,蒋新.化工学报, **2003**, *24*(12): 1779]
- Jiang, X.; Wang, T. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, *41*(12): 4441
- Jaeger, C. D.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*(24): 3146
- Loddo, V.; Marci, G.; Martin, C.; Palmisano, L.; Rives, V.; Sclafani, A. *Appl. Catal. B*, **1999**, *20*(1): 29
- Zhang, Q. H.; Gao, L.; Guo, J. J. *Euro. Ceram. Soc.*, **2000**, *20*(12): 2153
- Jiang, X.; Chen, X. M. *J. Crystal Growth*, **2004**, *270*(3-4): 547
- Belhekar, A. A.; Awate, S. V.; Anand, R. *Catal. Commun.*, **2002**, *3*(10): 453
- Zhang, Q. H.; Gao, L.; Zheng, S. *Chem. Lett.*, **2001**, *11*(1): 1124
- Kim, S. B.; Hong, S. C. *Appl. Catal. B*, **2002**, *35*(4): 305
- Gao, L.; Zhang, Q. H.; Zheng, S. *Nano TiO_2 photocatalytic materials and application*. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 39, 44 [高濂,张青红,郑珊.纳米氧化钛光催化材料及应用.北京:化学工业出版社, 2002: 39, 44]
- Boer, K. W. *Survey of semiconductor physics*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990: 249