

N 掺杂纳米 TiO₂ 可见光催化氧化丙烯的动力学行为

冯彩霞¹ 王 岩² 金振声^{1,*} 张顺利¹

(¹ 河南大学化学化工学院, 河南 开封 475004; ² 开封大学功能材料研究中心, 河南 开封 475004)

摘要: 通过在不同温度的氨气气氛中处理纳米管钛酸(NTA)制得具有可见光响应的氮掺杂纳米二氧化钛. X 射线衍射 (XRD) 谱表征结果显示, 当温度高于 400 °C 时, 样品由正交晶系向锐钛矿相转变, 700 °C 处理得到的样品除了锐钛矿相 TiO₂ 外还有 TiN 新相存在; 紫外-可见扩散漫反射(DRS)结果表明, 氮掺杂纳米 TiO₂ 在整个可见光区都有明显的吸收. 不同波长可见光及不同气体流速的光催化氧化丙烯动力学研究表明, 活性最好的 N 掺杂纳米 TiO₂ 催化剂(600 °C NH₃ 处理)对可见光的利用范围可扩展至 500nm, 低浓度丙烯光催化氧化反应为一级反应.

关键词: 纳米管钛酸; 二氧化钛; N 掺杂; 可见光光催化

中图分类号: O643

Kinetic Behavior of Visible Light Photocatalytic Oxidation of Propylene for N-Doped Nano-TiO₂

FENG Cai-Xia¹ WANG Yan² JIN Zhen-Sheng^{1,*} ZHANG Shun-Li¹

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, Henan Province, P. R. China;

²Functional Material Research Center, Kaifeng University, Kaifeng 475004, Henan Province, P. R. China)

Abstract: N-doped TiO₂ (anatase) with high visible light photocatalytic activity was prepared by treating nanotube titanic acid (NTA) in NH₃ flow at different temperatures. The crystalline structure of N-doped TiO₂ determined by XRD was anatase when the treating temperature was higher than 400 °C, however, a new phase (TiN) emerged at 700 °C. The UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS) display that N-doped TiO₂ has a continuous absorption at $\lambda \geq 400$ nm. The photocatalytic activity of the N-doped TiO₂ was determined by the photocatalytic oxidation of propylene under visible light irradiation. The highest photocatalytic activity was obtained for the catalyst treated at 600 °C in NH₃ flow, which was active even under $\lambda=500$ nm, its kinetic behavior was accordant with the first order reaction formula.

Key Words: Nanotube titanic acid; Dioxide titanium; Nitrogen doped; Visible light photocatalysis

二氧化钛是具有广泛应用价值的光催化剂, 无毒、价廉, 化学稳定性好、氧化还原能力强, 日益成为人们的研究热点. 然而, TiO₂ 的禁带宽度大 (锐钛矿 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV)^[1], 只能被紫外光激发, 不能充分利用太阳光甚至室内光, 极大地限制了 TiO₂ 的实际应用. 研究开发具有可见光催化活性的 TiO₂ 将具有十分重要的意义.

当前, 对 TiO₂ 改性的方法主要有两种. 一种方

法是阳离子掺杂^[2-4], 但是阳离子掺杂的二氧化钛具有明显的缺点, 即热稳定性差^[3], 掺杂的金属离子容易成为电子空穴复合中心, 并且常常需要昂贵的离子注入仪器^[4]. 另一种方法就是阴离子掺杂, 近年来氮元素掺杂引起人们极大的关注. 1986 年, Sato^[5] 第一次发现 N 掺杂的二氧化钛具有可见光响应. 但是, 真正引起人们关注 N 掺杂二氧化钛的研究是 2001 年 Asahi 等^[6] 在 N₂/Ar 混合气中磁控溅射 TiO₂ 制得

掺杂N的TiO₂, 并且计算出了掺杂能级的位置, 认为产生可见光响应和活性的原因是N取代TiO₂中的晶格O, N 2p能级与O 2p能级发生重叠, 从而导致TiO₂的禁带宽度变窄. Ihara等^[7]通过不同温度焙烧Ti(SO₄)₂和氨水的水解产物, 制备得到一种亮黄色的具有可见光活性的光催化剂, 在400–500 nm范围内吸收可见光, 可见光光催化氧化气相丙酮实验表明, 36 h后丙酮全部被氧化为CO₂. Irie等^[8]在氨气气氛中焙烧锐钛矿TiO₂颗粒制备得到TiO_{2-x}N_x颗粒, 可见光(λ>400 nm)光催化降解气相2-丙醇实验表明, 72 h后2-丙醇全部降解为CO₂. Yang等^[9]先减压蒸发四丁基钛酸和硫脲的乙醇溶液, 将得到的白色前驱体在氨气气氛中焙烧, 得到的TiO_{2-x}N_x可见光(λ>400 nm)光催化氧化亚甲基蓝溶液, 4 h后催化活性达到90%. Suda等^[10]利用脉冲激光器在N₂/O₂混合气中溅射TiN得到TiO_{2-x}N_x薄膜, 认为N取代O位置, 使得TiO₂禁带变窄. 另外, Yin等^[11]用机械化学法也合成得到TiO_{2-x}N_x. 就当前文献而言, 制备N掺杂二氧化钛的方法各种各样, 如磁控溅射法^[16,12,13]、离子注入法^[14]、脉冲激光沉积法^[10,15]、溶胶凝胶法^[16–18]、氧化TiN法^[19]、高温焙烧法^[8,20,21]以及水解含氮金属有机前驱体法^[22]等. 这些方法制备的N掺杂二氧化钛都不同程度地实现了二氧化钛可见光响应和可见光活性.

本文将纳米管钛酸(NTA)在不同温度下氨气气氛中焙烧, 制备得到了一种新型N掺杂纳米TiO₂. 用XRD和紫外-可见扩散漫反射(DRS)对光催化剂样品的晶型结构和可见光吸收情况进行了表征, 并结合XPS和电子顺磁共振谱(ESR)数据讨论了光催化剂样品对丙烯具有可见光催化氧化活性的原因.

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备

1.1.1 纳米管钛酸的制备^[23,24]

在聚四氟乙烯(PTFE)瓶中加入300 mL三次蒸馏水, 搅拌下加入120g氢氧化钠(A.R), 搅拌溶解, 自然冷却至室温(25 °C)后准确称取5g TiO₂(Degussa P25), 搅拌分散于上述溶液中. 分散均匀后, 油浴控温110 °C恒温24 h后, 得到纳米管Na₂Ti₂O₄(OH)₂. 将纳米管Na₂Ti₂O₄(OH)₂用三次蒸馏水洗涤至pH=8–11后, 用pH=1.0的盐酸溶液浸泡5–10 h, 再用三次蒸馏水洗涤至检测不到Cl⁻, 抽滤后室温真空下干燥得到NTA.

1.1.2 N掺杂纳米TiO₂的制备

称取1 g NTA均匀分散于磁舟中, 放入管式炉, 分别在400、500、600、700 °C氨气气氛中焙烧4 h, 加热前首先通入NH₃赶净空气. 所得的样品分别记为N-NTA400、N-NTA500、N-NTA600、N-NTA700.

1.2 样品表征

采用日本JEM-100CX型电子显微镜(TEM)对样品进行形貌观察, 加速电压200kV; 采用Philips X'Pert Pro X射线衍射仪(XRD)对样品晶型结构进行测定, CuK_α管电压为40kV, 管电流为40mA; 采用日本岛津U-3010紫外-可见漫反射谱仪(UV-Vis DRS)测定原料和样品的光吸收能力; 采用日本岛津Axis Ultra型多功能光电子能谱仪(XPS)对样品表面化学态进行分析, X射线源采用Al K_α (hν=1486.6 eV)射线, 用C1s的结合能(284.8eV)进行能量校正; 在瑞士ESP-300E电子自旋共振仪上测定样品在室温大气中的ESR谱, 光照谐振腔的微波频率ν=9.80 GHz, 微波功率为10 mW, 调制频率为100 kHz, 调制幅度为2 G. 光照采用激光器, 波长为532 nm, 功率为0.7 W·cm⁻².

1.3 样品的可见光光催化活性评价

利用丙烯的光催化氧化实验评价所得样品的可见光光催化活性. 实验装置见图1. 光催化性能评价所用原料气为丙烯与空气的混合物, 丙烯浓度为1.1×10³ mg·m⁻³. 将(32±2) mg催化剂涂敷在0.9 cm×11 cm×0.2 cm载玻片上, 放于石英反应器内. 原料气依次经过CO₂吸收管和水汽吸收管, 流经石英反应

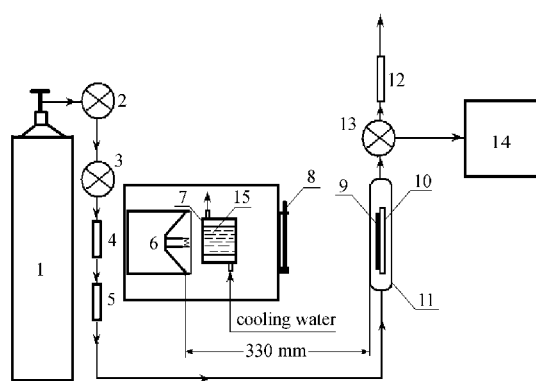


图1 丙烯的光催化实验装置图
Fig.1 Experimental equipment of photocatalytic oxidation of propylene

1) feed gas cylinder; 2) gas regulator; 3) gas reset valve; 4) drying-tube (filled with anhydrous magnesium perchlorate); 5) chamber; 6) xenon lamp; 7) water cell; 8) filter; 9) catalyst; 10) glass plate; 11) quartz reactor; 12) soap film flowmeter; 13) six-way valve; 14) gas chromatograph; 15) distilled water

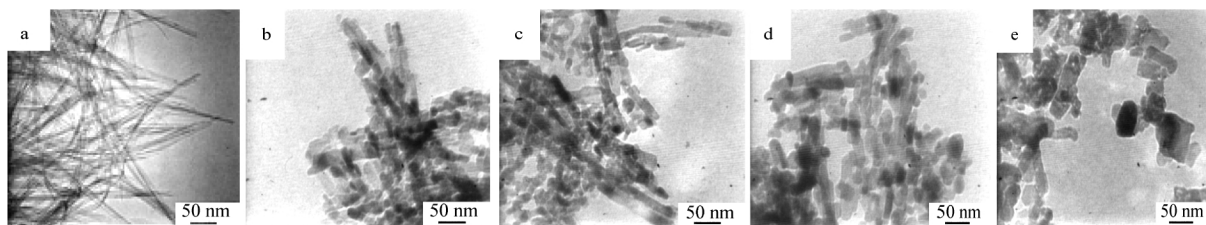


图2 NTA 和 N-NTA(400-700) 样品的电镜图

Fig.2 TEM images of NTA and N-NTA (400-700) samples

(a)NTA, (b)N-NTA400; (c)N-NTA500; (d)N-NTA600; (e)N-NTA700. Nanotube titanic acid ($H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$) is denoted as NTA. The products obtained by treating NTA in an NH_3 flow for 4 h at different temperatures are denoted as N-NTA (400-700).

器,最后进入气相色谱仪进行定量分析.光源为 500 W 氙灯,采用不同波长截止滤光片得到可见光,光源与石英反应器之间加循环水滤掉红外光.用北京师范大学产的 UV-A 型紫外光辐照计测样品处光强;用氢火焰检测器检测光催化反应前后的丙烯浓度,气相色谱仪为岛津 GC-9A 型;通过计算反应前后丙烯和 CO_2 浓度的变化评价所得样品的可见光活性,丙烯降解率的计算为 $x=(C_0-C)/C_0 \times 100\%$, x 为丙烯降解率, C_0 为光照前丙烯浓度, C 为光照后丙烯浓度.

2 结果与讨论

2.1 NTA和N-NTA(400-700)的形貌

图2是NTA和N-NTA(400-700)的TEM图.从以前的研究可知^[12-16],NTA由2-8层组成,层与层之间距离约为0.8 nm.从图2中可看出,氨气气氛中热处理后,NTA的形貌被破坏,纳米管状物转变成不规则状的纳米颗粒物;随着焙烧温度的升高,粒径逐渐变大.从图2(b)、(c)可清楚地看到NTA热处理后沿着管轴向断裂的痕迹.

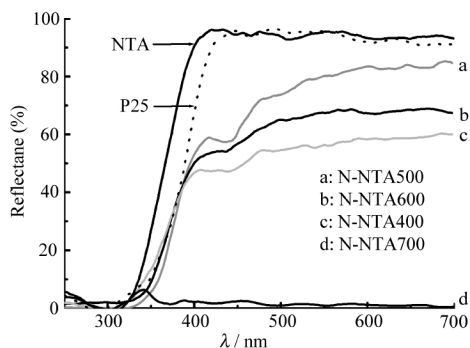


图3 不同样品的紫外-可见扩散反射谱
Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of different samples

2.2 N-NTA(400-700)光催化剂的可见光吸收性能测试

催化剂具有可见光催化活性的先决条件是其有可见光吸收的性能.图3是NTA、P25以及N-NTA(400-700)光催化剂的紫外-可见漫反射图.从图中可以看到,NTA、P25在可见光区基本没有吸收,掺杂氮后的样品在整个可见光区均有吸收,尤其是N-NTA700样品对可见光的吸收最为明显.图4为样品在450 nm处的 $\Delta R[\Delta R=R(NTA)-R(N-NTA(400-700))]$ (R 为反射率)与氨气处理温度之间的关系曲线. ΔR 越大,表示吸收越强,可以看到,N-NTA(400-700)光催化剂随着氨气处理温度的升高,对可见光的吸收能力先减弱(N-NTA400→N-NTA500)随后增强(N-NTA500→N-NTA600→N-NTA700).

2.3 N-NTA(400-700)光催化剂的晶型结构分析

图5是NTA和N-NTA(400-700)氮掺杂样品的XRD图.可以看出,NTA属于正交晶系,在400 °C氨气处理时,伴随着纳米管的形貌被破坏(见图2),样品晶型由正交晶系转变为锐钛矿.随着处理温度的升高(400→600 °C),锐钛矿衍射峰越来越尖锐,表

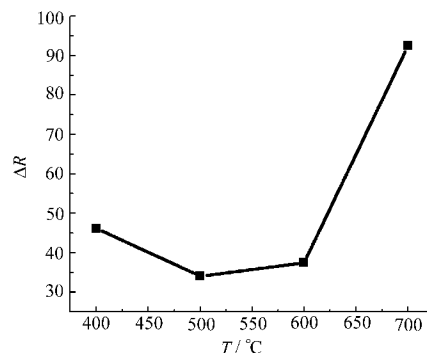


图4 N-NTA(400-700)样品在450 nm处的 ΔR 随处理温度变化的关系曲线

Fig.4 Change of ΔR of N-NTA samples at 450 nm with NH_3 treating temperature

R : reflectivity, $\Delta R=R(NTA)-R(N-NTA(400-700))$

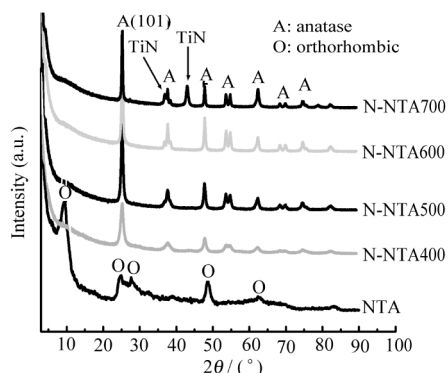


图5 NTA和N-NTA(400-700)样品的XRD图
Fig.5 XRD patterns of NTA and N-NTA(400-700)

明样品的结晶度越来越好.但是,在700℃氨气处理时,样品晶型除了锐钛矿相之外,还生成了新相氮化钛(图中箭头所指, $2\theta=43.3^\circ$, 37.3°),且锐钛矿(101)衍射峰峰强减弱,表明新相TiN的生成降低了锐钛矿TiO₂相的结晶度.

2.4 N-NTA(400-700)光催化剂中N 1s XPS分析

许多文献^[6-8,22,25-27]报道了N掺杂TiO₂可见光响应的机理,但是到目前为止,关于掺杂的N原子在TiO₂晶格中的化学态,以及掺杂的N原子在N掺杂TiO₂可见光光催化活性中所起的作用却仍然存在较大的争议.图6是样品N-NTA(400-700)的N 1s XPS图.可以看到,样品N-NTA(400-600)中N的存在形式只有一种化学态,其结合能为400.2 eV. Asahi等^[6]曾把此峰归结为化学吸附的分子氮(γ -N₂),而Sato等^[26]则认为室温下分子氮不可能被吸附在诸如TiO₂等金属氧化物的表面,而把此结合能归属于NO中的N; Gole等^[22]研究了他们制备的氮掺杂TiO₂,认为 $E_b(N\ 1s)=400\text{ eV}$ 归属于Ti—O—N键中的N; Rodriguez等^[23]用XPS手段研究Zn和NO₂之间

的相互作用,得到结合能为400 eV的N 1s峰,将其归属为化学吸附的NO.根据文献^[22,26,28],我们把图6中 $E_b(N\ 1s)=400.2\text{ eV}$ 归属为化学吸附的NO,即以N—O—Ti形式存在.当氨气热处理温度升高到700℃时, $E_b(N\ 1s)=400.2\text{ eV}$ 处的N 1s峰峰强减弱,但是在结合能 $E_b(N\ 1s)=396.4\text{ eV}$ 处出现了一个很强的N 1s峰,此峰已经被证明是Ti—N键中的N 1s峰^[5,22,23].这很好地与图5的XRD图谱相吻合,在样品N-NTA700晶体结构中多了一个新相TiN.

2.5 N-NTA(400-700)光催化剂的可见光光催化活性

利用光催化氧化丙烯实验评价所得催化剂的可见光光催化活性,在只存在可见光不加催化剂或者只加催化剂而不存在可见光的情况下,丙烯无降解现象.在可见光下NTA也没有降解丙烯的活性.随着NTA在不同温度氨气中处理,样品表现出可见光光催化氧化丙烯的活性,光催化氧化产物主要是CO₂.活性先随着温度的升高而升高,在600℃时可见光光催化氧化丙烯活性达到最大,丙烯降解率为24.9%.当温度继续升高到700℃,样品失去活性,这可能是因为新相TiN的生成破坏了TiO₂半导体的活性结构所致.

固定原料气流速为600 mL·h⁻¹,改变滤光片的截止波长,考察样片N-NTA600的光催化氧化丙烯活性.图7为样品N-NTA600光催化氧化丙烯的活性随时间变化的关系曲线.可以看出,随着入射波长的增加,光催化氧化丙烯的活性逐渐降低.图8为样品N-NTA600在不同波长下的活性.可以看出,当入射波长为400、420、450 nm时,N-NTA600的光催化氧化丙烯的活性分别为8.9%、7.7%、4.5%.当入射波长大于500 nm时,N-NTA600无活性(见图中的延伸线).在太阳光谱的可见光部分中,波长小于

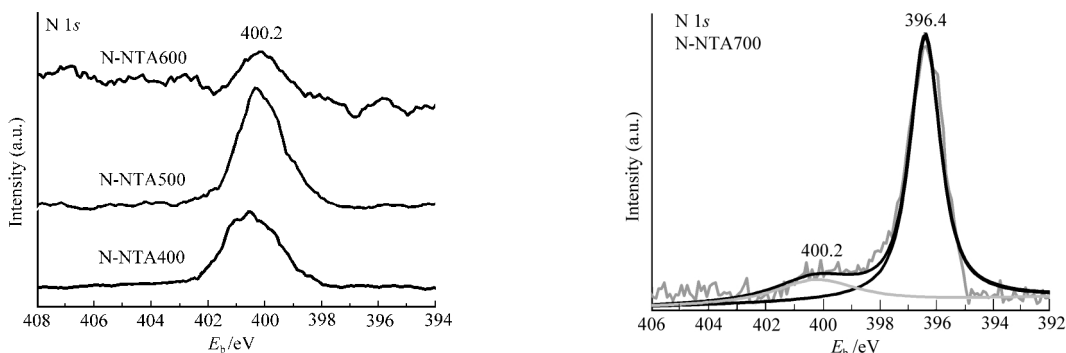


图6 样品N-NTA(400-700)的N 1s XPS图
Fig.6 N 1s XPS spectra of N-NTA (400-700)

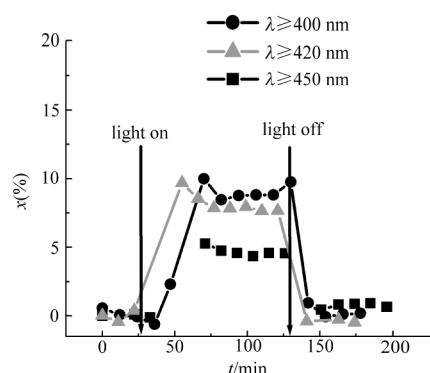


图7 N-NTA600 光催化氧化丙烯的降解率随时间变化曲线
Fig.7 Change of C₃H₆ remove rate of sample N-NTA600 with time

x : C₃H₆ remove rate; flow rate: 600 mL·h⁻¹; light intensity: 1.0 mW·cm⁻²

500 nm 的能量约占 60%^[20], 说明 N-NTA600 可以利用大部分可见光能量进行光催化反应.

为了考察 N-NTA600 光催化动力学行为, 固定光源不变, 采用 400 nm 截止滤光片, 光强约为 0.4 mW·cm⁻², 改变丙烯流速, 测定其活性. 当丙烯流速分别为 90、200、350、500 mL·h⁻¹ 时, N-NTA600 光催化氧化丙烯的活性分别为 35.4%、17.0%、10.0%、6.2%. 多相光催化反应的速率方程可以用下式表示:

$$r = -\frac{dp_{C_3H_6}}{dt} = k\theta_{C_3H_6}^m = \theta_{O_2}^n k \left(\frac{ap_{C_3H_6}}{1+ap_{C_3H_6}} \right)^m \left(\frac{bp_{O_2}}{1+bp_{O_2}} \right)^n \quad (1)$$

其中 r 为反应速率, t 为接触时间, θ 为表面覆盖率, k 为常数, a 、 b 分别为丙烯和氧气的 Langmuir 吸附常数, $p_{C_3H_6}$ 和 p_{O_2} 分别为丙烯和氧气的分压. 原料气中, 氧气的含量相对于丙烯来说是大量的, 氧气的分压几乎不变, (1)式可写为

$$r = k' \left(\frac{ap_{C_3H_6}}{1+ap_{C_3H_6}} \right)^m \quad (2)$$

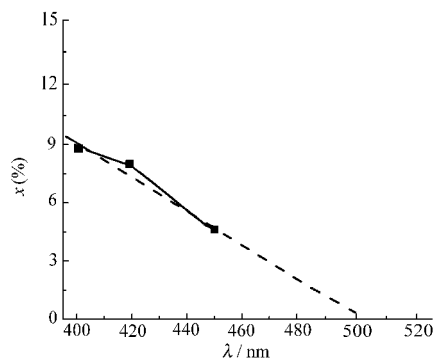


图8 样品 N-NTA600 在不同波长下的降解率
Fig.8 Visible light photocatalytic remove rate of sample N-NTA600 under irradiation with different wavelengths

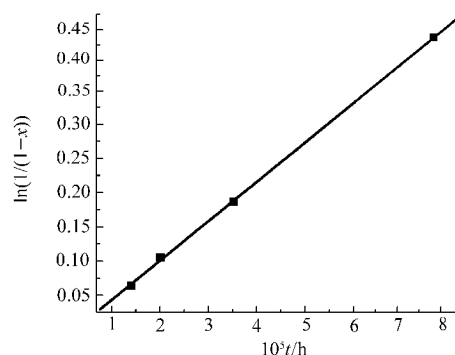


图9 可见光光催化氧化丙烯的动力学曲线
Fig.9 Kinetic curve of visible photocatalytic propylene

假设该反应为一级反应, 积分上式得

$$\ln \frac{p_0}{p_{C_3H_6}} = k''t \quad (3)$$

$$\text{即} \quad \ln \frac{1}{1-x} = k''t \quad (4)$$

式中 p_0 为光照前丙烯的分压, x 为丙烯的降解率, k'' 为速率常数.

代入实验数据, 以 $\ln(1/(1-x))$ 对 t 作图, 得到一直线(图 9), 表明假设正确, 该反应符合一级反应动力学行为. 由图 9 可求得速率常数 $k''=5765.09 \text{ h}^{-1}$, 相关系数为 0.9998.

2.6 N-NTA 光催化剂的活性位

据文献[23]报道, 随着氨气处理 NTA 时的温度升高, N-NTA 样品的 ESR 谱中 g 值(反映自旋角动量和轨道角动量贡献大小的重要参数) 分别等于 2.023、2.004、1.987 的三重峰的峰强先逐渐升高再降低. N-NTA600 的 ESR 三重峰最强, 当温度为 700 °C 时, N-NTA700 的三重峰的峰高急剧下降, 对应于不同温度氨气处理得到的催化剂的活性变化, 这说明三重峰所代表的顺磁性物种是可见光催化的活性位, 结合 XPS 数据(见图 6), 推测此顺磁物种可能为化学吸附的 NO. 样品 N-NTA700 虽然在可见光范围有很强的吸收, 但由于 TiN 的存在破坏了该样品的活性结构, 锐钛矿相结晶度降低, ESR 三重峰变弱, 造成样品的可见光催化活性几乎为零. Diwald 等^[25]也曾报道, TiN 的存在能降低光催化剂的活性.

3 结论

在不同温度的氨气气氛中处理纳米管钛酸得到了具有可见光活性的氮掺杂纳米二氧化钛光催化剂

N-NTA. 这种氮掺杂纳米二氧化钛晶体结构属于锐钛矿,其在可见光区具有明显的吸收.光催化氧化丙烯的动力学研究表明,活性最好的N掺杂纳米TiO₂催化剂N-NTA600(600 °C NH₃处理)对可见光的利用范围可扩展至500 nm,低浓度丙烯光催化氧化反应为一级反应.

References

- 1 Linsebigler, A.; Lu, G.; Yates, J. T. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**: 735
- 2 Choi, W. Y.; Termin, A.; Hoffman, M. R. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**:13669
- 3 Anpo, M. *Catal. Surv. Jpn.*, **1997**, **1**: 169
- 4 Takeuchi, M.; Yamashita, H.; Matsuoka, M.; Anpo, M.; Hirao, T.; Itoh, N.; Iwamoto, N. *Catal. Lett.*, **2000**, **67**: 135
- 5 Sato, S. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, **123**: 126
- 6 Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science*, **2001**, **293**: 269
- 7 Ihara, T.; Miyoshi, M.; Iriyama, Y.; Matsumoto, O.; Sugihara, S. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**, **42**: 403
- 8 Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 5483
- 9 Yang, S. W.; Gao, L. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**, **87**(9): 1803
- 10 Suda, Y.; Kawasaki, H.; Uea, T.; Ohshima, T. *Thin Solid Films*, **2004**, **162**: 453
- 11 Yin, S.; Yamaki, H.; Zhang, Q.; Komatsu, M.; Wang, J.; Tang, Q.; Saitoand, F.; Sato, T. *Solid State Ionics*, **2004**, **172**: 205
- 12 Ruan, G. F.; Ye, Q. *J. Jinan Univ. (Natur. Sci. Ed.)*, **2007**, **28**(1): 88 [阮广福,叶勤.暨南大学学报(自然科学版), **2007**, **28**(1): 88]
- 13 Chen, S. Z.; Zhang, P. Y.; Zhu, W. P.; Zhuang, D. M. *Chin J. Catal.*, **2004**, **25**(7): 515 [陈崧哲,张彭义,祝万鹏,庄大明.催化学报, **2004**, **25**(7): 515]
- 14 Andrei, G.; Jan, M.; Tsuchiya, M. H.; Kunze, J.; Haeublein, V.; Kleber, S.; Schmuki, P. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, **419**: 426
- 15 Xu, P.; Mi, L.; Wang, P. N. *J. Cryst. Growth*, **2006**, **289**: 433
- 16 Wang, Y. Q.; Yu, X. J.; Yang, H. F.; Ming, Q.; Sun, D. Z. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2006**, **22**(7): 1349 [王永强,于秀娟,杨红芬,明琪,孙德智.无机化学学报, **2006**, **22**(7): 1349]
- 17 Sun, J. H.; Qiao, L. P.; Sun, S. P.; Qi, Q. Y.; Zhang, G. *J. Environ. Sci.*, **2006**, **26**(10): 1688 [孙剑辉,乔利平,孙胜鹏,祁巧艳,张干.环境科学学报, **2006**, **26**(10): 1688]
- 18 Wu, Z. Y.; Yao, L. Y. *Chem. Res.*, **2006**, **17**(1): 24 [吴遵义,姚兰英.化学研究, **2006**, **17**(1): 24]
- 19 Morikawa, T.; Asahi, R.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *J. Appl. Phys.*, **2001**, **40**(6A): 561
- 20 Fu, H. B.; Zhang, L. W.; Zhang, S. C.; Zhu, Y. F.; Zhao, J. C. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(7): 3061
- 21 Yuan, M. J.; Cui, W. Q.; Li, P.; Feng, L. R. *Chem.*, **2006**, **8**: 619 [袁明军,崔文权,李苹,冯良荣.化学通报, **2006**, **8**: 619]
- 22 Gole, J. L.; Stout, J. D.; Burda, C.; Lou, Y.; Chen, X. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(4): 1230
- 23 Yang, J. J.; Jin, Z. S.; Wang, X. D.; Li, W.; Zhang, J. W.; Zhang, S. L.; Guo, X. Y.; Zhang, Z. *J. Dalton Trans.*, **2003**, **20**: 3898
- 24 Wang, Y.; Feng, C. X.; Jin, Z. S.; Zhang, J. W.; Yang, J. J.; Zhang, S. L. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, **260**:1
- 25 Diwald, O.; Thompson, T. L.; Zubkov, T.; Goralski, E. G.; Walck, S. D.; Yates, Jr. J. T. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 6004
- 26 Sato, S.; Nakamura, R.; Abe, S. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2005**, **284**: 131
- 27 Nakamura, R.; Tanaka, T.; Nakato, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 10617
- 28 Rodriguez, J. A.; Jirsak, T.; Dvorak, J.; Sambasivan, S.; Fischer, D. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 319
- 29 Xu, N.; Yu, S. J.; Du, S. W. *Acta Energetica Solaris Sinica*, **2000**, **21**(1): 117 [许宁,余世杰,杜少武.太阳能学报, **2000**, **21**(1): 117]