

PbS 插层 $K_2Ti_4O_9$ 催化剂: 制备及光催化制氢活性

崔文权 李立业 刘艳飞 胡金山 梁英华*

(河北联合大学化学工程学院, 唐山 063009)

摘要: 利用高温固相反应、离子交换、层间插入反应和硫化处理制备了 PbS 插层的 $K_2Ti_4O_9$ 催化剂。利用 XRD、TEM、SEM、XRF、PL 和紫外-可见漫反射光谱对催化剂进行了表征, 考察了催化剂紫外光和可见光光催化制氢活性。结果表明, 制备的 PbS 插层 $K_2Ti_4O_9$ 催化剂对可见光的吸收范围较宽, 其吸收边界约为 710 nm, 在紫外光和可见光下 3 h 累积产氢量可达到 $115.46 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 和 $0.92 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 与 CdS 插层 $K_2Ti_4O_9$ 催化剂相比具有更高的催化活性。

关键词: 插层复合; 钛酸钾; PbS; 光催化; 制氢

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)04-0773-06

PbS Intercalated $K_2Ti_4O_9$: Preparation and Photocatalytic Properties

CUI Wen-Quan LI Li-Ye LIU Yan-Fei HU Jin-Shan LIANG Ying-Hua*

(College of Chemical Engineering, Hebei United University, Tangshan, Hebei 063009, China)

Abstract: PbS intercalated $K_2Ti_4O_9$ was prepared via high-temperature solid-state reaction, ion exchange, sulfuration process. The material was characterized by XRD, TEM, SEM, XRF, PL, and UV-Vis spectroscopy. The activity of the photocatalysis for hydrogen evolution was determined under UV light and visible light irradiation, respectively. The results reveal that PbS intercalated $K_2Ti_4O_9$ catalyst has a wide absorption range for visible light, and the absorption edge is at 710 nm. The photocatalytic hydrogen production activity after irradiation for 3 h under UV light and visible light over PbS intercalated $K_2Ti_4O_9$ is $115.46 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ and $0.92 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, respectively. The photocatalytic activity of the title material is higher than that of CdS intercalated layered $K_2Ti_4O_9$.

Key words: intercalation; $K_2Ti_4O_9$; PbS; photocatalysis; hydrogen production

层状半导体化合物以其特有的层间二维纳米结构, 可有效抑制光生电子和空穴的复合, 进而提高光催化活性, 这类化合物逐渐引起了人们的兴趣^[1-5]。层状化合物 $K_2Ti_4O_9$ 主体结构是 TiO_6 八面体共角或共边形成带负电的层状结构, 紫外光下具有光催化制氢活性。由于其禁带宽度较大, 只能吸收紫外光而对可见光没有响应^[6-7]。为了提高 $K_2Ti_4O_9$ 的可见光催化活性, 研究者^[8-9]曾尝试将窄带隙的 CdS 引入层状化合物 $K_2Ti_4O_9$ 中, 大大提高了催化剂的可见光响应和光催化性能。PbS 与 CdS 类似, 属

于窄带隙半导体, 其禁带宽度约为 0.41 eV ^[10]。PbS 具有大量高效的微小电荷载流子, 高的介电常数和较高的激子数量, 因此 PbS 量子点具有明显的量子限域效应^[18-19], 其吸收光谱发生蓝移, 进而提高其对可见光的利用率。PbS 与其它催化剂组成的复合催化剂如, $PbS/\alpha\text{-Si:H}$ ^[10]、 PbS/TiO_2 ^[11-12]、 PbS/ZnS ^[13-17]等均有较高的可见光下光催化活性。以上研究多是制备表面负载催化剂或者核壳结构催化剂, 还未见关于 PbS 插层复合光催化剂的研究报道。本工作制备了 PbS 插层 $K_2Ti_4O_9$ 复合催化剂, 并研究了它结构及可

收稿日期: 2011-09-14。收修改稿日期: 2011-11-26。

国家自然科学基金(No.50972037, 51172063), 河北省教育厅科研计划(No.2010130)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liangyh64@yahoo.com.cn

见光下光催化制氢活性。

1 实验部分

1.1 主要试剂

TiO₂, 4N, 天津市大茂化学试剂厂; 无水碳酸钾, 分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂; 正丁胺, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 乙酸铅, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

1.2 催化剂的制备

通过高温固相反应法制备层状钛酸钾。按一定的物质的量的比称取 TiO₂ 与无水碳酸钾, 混合、加入适量无水乙醇在玛瑙研钵中充分研磨, 将研磨好的混合物放入管式炉内 1000 °C 焙烧 12 h, 产物研磨后作为本体材料。

K₂Ti₄O₉ 的酸交换反应在 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 中于 70 °C 下反应 3 d, 制得的产物记做 H₂Ti₄O₉。H₂Ti₄O₉ 的胺层间插入反应在 50% 的正丁胺溶液中 60 °C 下反应 3 d 记作 C₄H₁₁N-H₂Ti₄O₉。产物用去离子水反复清洗, 离心分离, 30 °C 真空干燥。

然后将 NH-H₂Ti₄O₉ 在 70 °C 的 0.4 mol·L⁻¹ 的 Pb(CH₃COO)₂ 溶液中进行离子交换 5 h, 用去离子水充分洗涤, 离心分离, 30 °C 真空干燥。将干燥后的 Pb 离子交换产物放入 U 型管, 通入 H₂S(Na₂S 与稀硫酸反应制取) 进行硫化反应, 即得到 PbS 插入 K₂Ti₄O₉ 层间的复合材料, 记做 PbS-K₂Ti₄O₉。

为了进行对比, 采用同样的方法制备了 CdS 插层 K₂Ti₄O₉ 的复合材料, 记做 CdS-K₂Ti₄O₉。同时采用沉淀法^[1]Pb(CH₃COO)₂ 与 Na₂S 反应制备了 PbS, 另外采用机械混合的方法将 PbS 担载到 K₂Ti₄O₉ 的表面, 担载量为 15wt%, 制备成 PbS/K₂Ti₄O₉ 复合光催化剂。

1.3 催化剂的表征

催化剂的物相采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)进行分析(Cu Kα), 辐射源 Cu 靶 Kα 射线(λ=0.154 18 nm), 工作电压 40 kV、电流 100 mA, 石墨单色器, 扫描范围 4°~90°。采用 F7000 型分子荧光光谱仪(PL)对催化剂进行荧光光谱分析, 激发波长为 240 nm。采用 UV1901 型紫外-可见漫反射光谱仪表征催化剂的光吸收特性, BaSO₄ 作参比物, 扫描波长范围 250~750 nm。采用 ZEX Primus II 型全自动扫描型 X 射线荧光光谱仪测定材料主要元素含量。采用 JEM-2011 型透射显微镜(TEM)和 s-4800 型场发射扫描电镜(SEM)观察样品的形貌。

1.4 光催化制氢活性测试

光催化反应器采用内部光照法。光源放置在反应器的内部, 反应室容积为 250 mL, 反应室与光源之间为石英夹套, 通入冷却水以吸收光源产生的热量。反应体系为 250 mL 0.1 mol·L⁻¹ Na₂S, 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄, 1 mol·L⁻¹ KOH 水溶液。催化剂的加入量为 0.5 g。光源分别为 300 W 汞灯(紫外光)和 500 W 氙灯(夹套内通入 1 mol·L⁻¹ NaNO₂ 溶液做冷却介质并过滤掉紫外线)。产生的氢气引入到气相色谱仪进行在线分析。气相色谱以氩气为载气(不分流), 柱温 80 °C, 5A 分子筛色谱柱(材质为不锈钢、内径 4 mm、长度 2 m), 热导检测器温度 80 °C, 热导检测器桥电流为 75 mA。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

图 1 为 PbS 插层前后各催化剂 XRD 图比较。从图可知, 图 a 在 2θ 为 10.1° 和 14.3° 左右出现明显 K₂Ti₄O₉ 的(200)晶面和(201)晶面衍射峰, 结构与 PDF 标准卡片 #32-0861 对比一致, 说明采用固相法制备出了具有较好晶体结构的 K₂Ti₄O₉。H₂Ti₄O₉ 与 K₂Ti₄O₉ 衍射图相比, H₂Ti₄O₉ 衍射峰首峰位置明显左移。K₂Ti₄O₉ 和 H₂Ti₄O₉ 首峰 d 值分别为 0.88 nm 和 1.03 nm, 说明酸交换后层间距变大, 这可能与水进入层间有关。胺交换产物 NH-H₂Ti₄O₉ 衍射图为 c, 其(200)晶面峰的 2θ 角为 5.1° 左右, 相应 d 值为 1.72 nm, 层间距较 H₂Ti₄O₉ 进一步变大。PbS 插层后产物 PbS-K₂Ti₄O₉ 衍射图(d)在 2θ 为 26.1° 和 30.0° 分别出现 PbS 的(111)及(200)晶面衍射峰, 并知衍射首

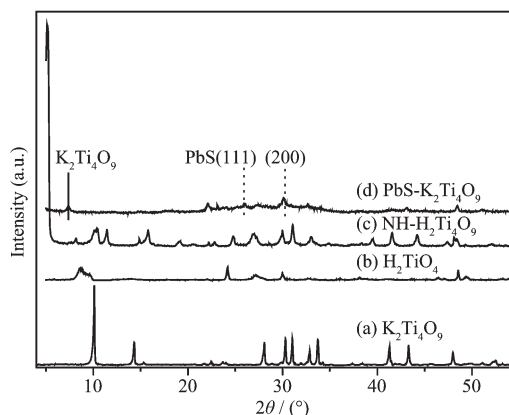


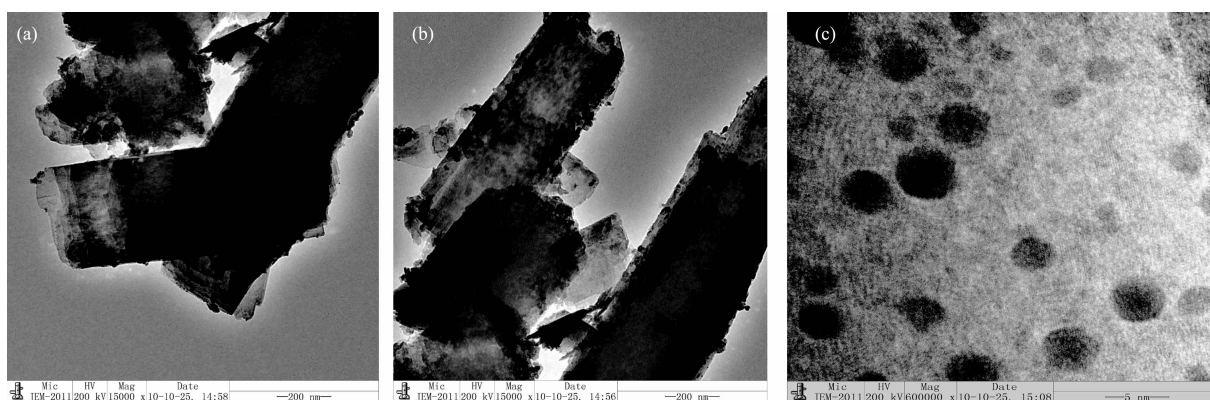
图 1 PbS 插层前后 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for PbS before and after intercalation

峰 d 值为 1.21 nm, 说明层间的 PbS 至少有一维处于纳米量级。由以上各催化剂衍射峰层间距对比可以说明, 层间的 H^+ 、正丁胺阳离子、 Pb^{2+} 发生相互间离子交换, PbS 插入层间导致 H^+ 和正丁胺阳离子的迁出, 引起层间距变化, 进而证实了 PbS 插入到 $H_2Ti_4O_9$ 层间。

图 2 为 $K_2Ti_4O_9$ 和 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 的 TEM 照片。图 a 为 $K_2Ti_4O_9$ 主体照片, 可以看出 $K_2Ti_4O_9$ 为分层堆积而成, 单个颗粒宽度在 400 nm 左右, 其长度不

等。图 b 为 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 的 TEM 照片, 其颗粒宽度也在 400 nm 左右, 同样在催化剂边缘也可以看出主体的层状结构, 与图 a 相比可看出, 插层前后主体 $K_2Ti_4O_9$ 颗粒大小未发生改变。由图 c 可以看出, $PbS-K_2Ti_4O_9$ 催化剂中 PbS 镶嵌在 $K_2Ti_4O_9$ 颗粒中, 其粒径为 2~4 nm, 说明复合催化剂中的 PbS 为纳米量级。图 3 为 PbS 的 SEM 照片, 可见 PbS 颗粒在几微米到几百微米之间不等, 远远大于 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 催化剂中 PbS 的颗粒尺寸。



(a) $K_2Ti_4O_9$; (b) and (c) $PbS-K_2Ti_4O_9$

图 2 $K_2Ti_4O_9$ 和 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of $K_2Ti_4O_9$ and $PbS-K_2Ti_4O_9$



图 3 PbS 的 SEM 照片

Fig.3 SEM image for PbS

图 4 为 $K_2Ti_4O_9$ 、 $H_2Ti_4O_9$ 、 $NH_2Ti_4O_9$ 和 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 的紫外-可见漫反射图谱。从图中可以看出, $K_2Ti_4O_9$ 对波长小于 350 nm 的紫外光有较强的吸收, 而对可见光部分基本没有吸收, 其光谱的吸收边界为 350 nm 左右。同样, $H_2Ti_4O_9$ 和 $NH_2Ti_4O_9$ 的吸收边界分别为 400 nm 及 380 nm 左右, 两者同样只对紫外光有较强的吸收, 并不能吸收可见光, 可见层间插入 H 离子或胺离子不能拓展可见光吸收范围。从 d 可以看出, $PbS-K_2Ti_4O_9$ 在 350 nm 有拐

点, 对应于 $K_2Ti_4O_9$ 对紫外光的吸收; 而 420 nm 以上光由 PbS 吸收, 其吸收边界约为 710 nm。由此可见, PbS 的插入改变了 $K_2Ti_4O_9$ 的吸收边界, 提高了可见光吸收。

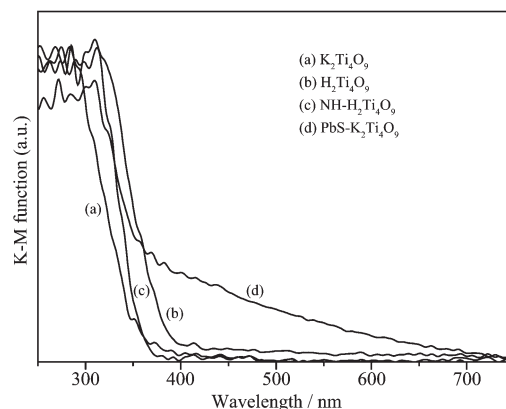


图 4 PbS 插层前后紫外-可见漫反射图谱

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectra for samples before and after intercalation

图 5 比较了 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 和 $CdS-K_2Ti_4O_9$ 紫外-可见漫反射光谱。通过对比可以发现 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 、 $CdS-K_2Ti_4O_9$ 与 $K_2Ti_4O_9$ 在 350 nm 以下的紫外光区的吸收曲线相似, 说明两种插层复合催化剂主要由

$K_2Ti_4O_9$ 吸收 350 nm 以下的光。两者对可见光都有吸收, $CdS-K_2Ti_4O_9$ 吸收边界约为 550 nm, 这主要归因于 CdS 对可见光的吸收; 而 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 吸收边界约为 710 nm, 显然 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 较 $CdS-K_2Ti_4O_9$ 具有更高的可见光吸收范围。比较 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 、 PbS 、 $PbS/K_2Ti_4O_9$ 复合光催化剂的紫外-可见漫反射图谱可以看出, 所制备的 PbS 吸收峰比较杂乱且对可见光的吸收也较微弱, 这可能与颗粒大小不均影响吸收效果有关; 而 $PbS/K_2Ti_4O_9$ 复合光催化剂由于在 350 nm 以下光主要由 $K_2Ti_4O_9$ 吸收, 其吸收峰略显规整, 但是对可见光的吸收同样微弱; $PbS-K_2Ti_4O_9$ 对可见光的吸收强度明显高于 PbS 和 $PbS/K_2Ti_4O_9$ 。由此可见所制备的 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 并不是 PbS 与 $K_2Ti_4O_9$ 的简单混合物, 而是 PbS 插入 $K_2Ti_4O_9$ 层间后, 产生异质结构, 发生了能带间的相互耦合^[8-9]。

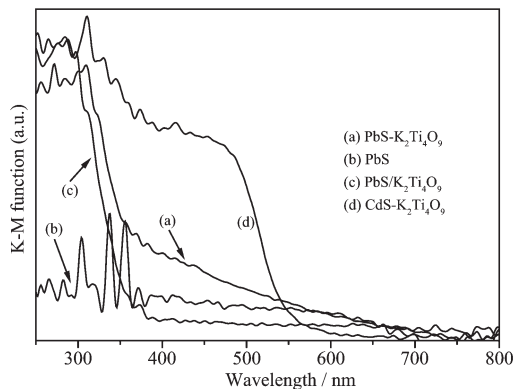


图 5 PbS 和 CdS 插层后紫外-可见漫反射图谱比较
Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of intercalation PbS and CdS

分子荧光光谱是催化剂受激发产生的电子-空穴对重新复合所引起的发射光谱, 能反映出样品对载流子迁移率和捕获率的影响^[20]。如图 6 所示, 在

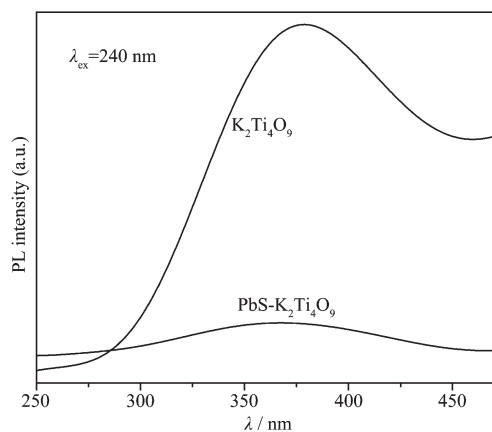


图 6 $K_2Ti_4O_9$ 和 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 的分子荧光光谱图
Fig.6 Fluorescence spectra of $K_2Ti_4O_9$ and $PbS-K_2Ti_4O_9$

240 nm 入射光激发下, $K_2Ti_4O_9$ 本体在 375 nm 附近产生了最大强度的荧光发射。与 $K_2Ti_4O_9$ 荧光光谱相比, $PbS-K_2Ti_4O_9$ 最大荧光发射的峰位并没有改变, 但荧光强度急剧减弱。这表明 PbS 进入 $K_2Ti_4O_9$ 层间后, 其能带与 $K_2Ti_4O_9$ 的能带发生了耦合。 $K_2Ti_4O_9$ 主体在入射光激发下, 产生光生电子和空穴, 价带上的空穴会向 PbS 的价带上转移, $K_2Ti_4O_9$ 价带上的空穴减少, 从而减小了 $K_2Ti_4O_9$ 的导带上的光生电子回跃至价带与空穴复合的几率^[8-9,21], 进而使 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 的荧光发射强度变弱。

2.2 光催化活性

分别测试了 $K_2Ti_4O_9$ 、 $H_2Ti_4O_9$ 、 $NH-H_2Ti_4O_9$ 、 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 、 $CdS-K_2Ti_4O_9$ 、 $PbS/K_2Ti_4O_9$ 和 PbS 在紫外光和可见光下光催化活性。以上几种催化剂在紫外光下光催化反应活性如图 7 所示, 由该图可以看出几种催化剂均表现出一定的活性。其中 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 和 $CdS-K_2Ti_4O_9$ 活性明显较未插层的 $K_2Ti_4O_9$ 催化剂活性要高, 两者 3 h 累积产氢量分别为 $115 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 和 $95 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 这说明层间插入窄带隙半导体有利于光生电子空穴对的分离, 提高光催化活性。 $PbS/K_2Ti_4O_9$ 复合物光催化活性与 $K_2Ti_4O_9$ 接近, 产氢量都为 $80 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 左右, 远低于 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 催化剂。结合催化剂的 PL 分析, 我们推测可能的原因之一是纳米量级的 PbS 及层状空间的作用促进光生电子空穴对的有效分离, 提高了光催化活性。

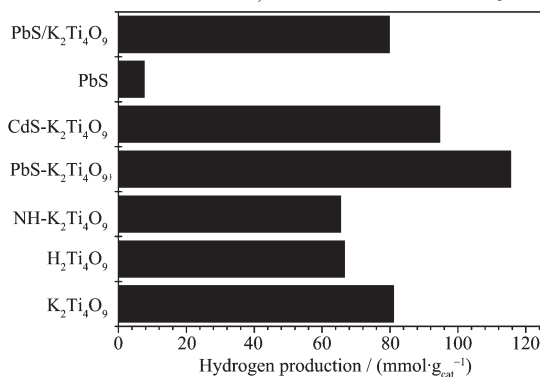


图 7 紫外光光催化累积产氢量
Fig.7 Photocatalytic activity for different samples under UV light irradiation

光催化剂在可见光照射下的产氢活性如图 8 所示。 $K_2Ti_4O_9$ 、 $H_2Ti_4O_9$ 和 $NH-H_2Ti_4O_9$ 样品均未检测出光催化活性, 原因是带隙较宽对可见光没有响应。图 8 列出了 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 、 $CdS-K_2Ti_4O_9$ 、 PbS 和 $PbS/K_2Ti_4O_9$ 的可见光光催化制氢活性。 $PbS-K_2Ti_4O_9$ 的活性要高于 $CdS-K_2Ti_4O_9$, 二者产氢量分别为 0.9

$\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 和 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。同时, 利用 X 射线荧光光谱技术测定了插层复合物的插层比例。PbS- $K_2Ti_4O_9$ 中 PbS 的比例为 14.63wt%, CdS- $K_2Ti_4O_9$ 催化剂中 CdS 的比例为 13.26wt%, 二者的比例相近。结合图 5 可以看出 PbS- $K_2Ti_4O_9$ 相对于 CdS- $K_2Ti_4O_9$ 具有更高的可见光吸收范围。氙灯的波长主要集中在 350~750 nm 附近。虽然 PbS- $K_2Ti_4O_9$ 在 550 nm 以前的吸收强度低于 CdS- $K_2Ti_4O_9$, 但是可见光吸收区间扩展到了 710 nm, 而 CdS- $K_2Ti_4O_9$ 只吸收 550 nm 以下的光。因此这也是 PbS- $K_2Ti_4O_9$ 具有较高光催化活性的原因之一。另外, 纳米级 PbS 的量子限域效应也可促进光生电荷的分离效率^[9]。PbS 与 PbS/ $K_2Ti_4O_9$ 复合催化剂可见光光催化活性均为 $0.008 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 左右。

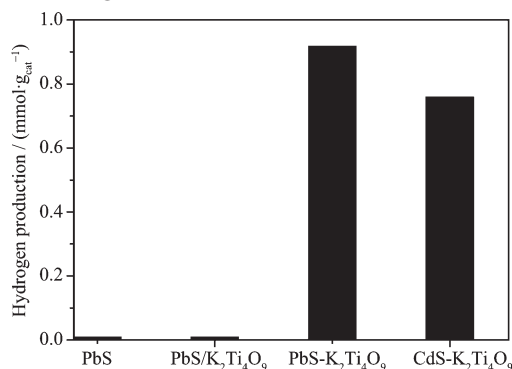


图8 可见光下催化活性

Fig.8 Photocatalytic activity for different samples under simulated sunlight irradiation

可见无论在紫外光还是可见光的照射下, 层间插入 PbS 后 $K_2Ti_4O_9$ 光催化活性均得到了提高。这可能是由于 PbS 及 PbS/ $K_2Ti_4O_9$ 催化剂中 PbS 粒径较大, 而 PbS- $K_2Ti_4O_9$ 中的 PbS 为纳米级。催化剂颗粒粒径的变小有利于光催化活性的提高, 这主要是因为量子效应使催化剂禁带宽度变宽并且其导带也随之发生位移而有利于光生电子的转移^[16-17]。Wang 等^[12]的研究也发现纳米级 PbS 更有利于光生电子和空穴对转移, 具有更高的光催化活性。图 9 给出了 PbS- $K_2Ti_4O_9$ 复合催化剂在紫外光和可见光照射下的电子-空穴转移图, PbS 及 $K_2Ti_4O_9$ 两种半导体的导带位置都较 H^+/H_2 氧化还原电势更负, 因而都具有分解水的能力。在紫外光照射下, $K_2Ti_4O_9$ 和 PbS 都能吸收紫外光, 使光生电子(e^-)从价带(VB)跃迁到导带(CB)而 VB 上留下带正电荷的空穴(h^+), 而生成的 h^+ 和 e^- 又可分别在 $K_2Ti_4O_9$ 和 PbS 的 VB 及 CB 上进行不同的跃迁。PbS 吸收紫外光, 电子由价

带跃迁到 PbS 导带上后, 会进一步向电势更正的 $K_2Ti_4O_9$ 的导带迁移; 而光激发产生 h^+ 则由于 PbS 价带的电势负于 $K_2Ti_4O_9$ 价带电势而不发生跃迁。同样对于 $K_2Ti_4O_9$, 光生空穴 h^+ 向电势更负的 PbS 的 VB 迁移, 但 e^- 不会迁移。这样就分别在 $K_2Ti_4O_9$ 和 PbS 上聚集了电子和空穴, 进而减小了电子和空穴的复合几率, 有利地提高了光催化活性。在可见光的照射下, 只有 PbS 被激发产生电子空穴对, 光生电子继续迁移到电势更正的 $K_2Ti_4O_9$ 的导带上, 而空穴则留在 PbS 的价带上, 同样实现光生电子和空穴的有效分离, 提高光催化活性。

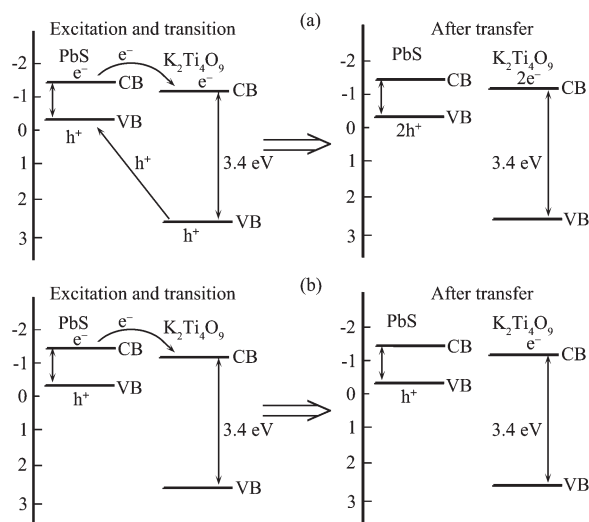


图9 紫外光和可见光下光照电子-空穴转移图 (a) 紫外光, (b) 可见光

Fig.9 Electron and positive hole transition under UV light (a) or simulated sunlight (b)

3 结论

利用高温固相反应、离子交换、层间插入反应和硫化处理制备了 PbS 插层的 $K_2Ti_4O_9$ 催化剂。对制备的催化剂进行了表征, 测试了催化剂的光催化分解水制氢活性, 并与 CdS 插层的 $K_2Ti_4O_9$ 催化剂进行了对比。从紫外-可见漫反射谱图可以看出 PbS- $K_2Ti_4O_9$ 对可见光的利用范围较宽, 其吸收边界约为 710 nm; 在紫外光和可见光下的 3 h 累积产氢量分别为 $115.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 和 $0.9 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 活性高于 CdS- $K_2Ti_4O_9$ 。

参考文献:

- [1] Okazaki Y, Mishima T, Nishimoto S, et al. *J. Mater. Lett.*, 2008, 62:3337-3340

- [2] YANG Ya-Hui(杨亚辉), CHEN Qi-Yuan(陈启元), LI Jie(李洁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(2):256-263
- [3] Li Y, Wu J, Huang Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**,**453**:437-441
- [4] SHANGGUAN Wen-Feng(上官文峰). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**,**17**(5):619-626
- [5] Cui W, Liu L, Feng L, et al. *Sci. China B. Chem.*, **2006**,**36**(2):139-144
- [6] Wang Q, Guo Z H, Jong S C, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2009**,**44**:1973-1977
- [7] Wang J S, Li H, Li H Y, et al. *Solid State Sci.*, **2009**,**11**:988-993
- [8] Shangguan W F. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(47):12227-12230
- [9] Shangguan W F, Yoshida A, et al. *J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2001**,**69**:189-194
- [10] Nilushan K, Mudugamuwa D M, Dissanayake A T, et al. *J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**,**93**:549-551
- [11] Brahim R, Bessekhoud Y, Bouguelia A, et al. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2008**,**194**:173-180
- [12] Wang D F, Zhao H G, Wu N Q, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**,**7**:1030-1035
- [13] Anil K, Anshuman. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**,**297**:607-617
- [14] Anil K, Anshuman J, Vidhi C. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2009**,**208**:195-202
- [15] Sasani G M, Araghi M K, Farahani S J, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2006**,**133**:113-116
- [16] Yu J G, Zhang J, Mietek J, et al. *Green Chem.*, **2010**,**12**:1611-1614
- [17] Chalita R, Xiong C R, Kenneth J, et al. *ACS Nano*, **2008**,**2**(8):1682-1688
- [18] Jin-Nouchi Y, Akita T, Tada H. *ChemPhysChem*, **2010**,**11**(11):2349-2352
- [19] Ratanatawanate C, Tao Y, Balkus J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**24**(113):10755-10760
- [20] Chen H W, Young K, Kuo Y L. *Water Res.*, **2007**(41):2067-2078
- [21] Brahim R, Bessekhoud Y, Bouguelia A, et al. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2008**,**194**(2/3):173-180