

• 研究论文 •

高度分散的 Pt/TiO₂ 的制备及光催化活性

张青红 高 濂*

(中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室 上海 200050)

摘要 用柠檬酸作为空穴捕获剂和分散剂, 在温和条件下用光催化还原法将 3 nm 金属铂沉积在 7 nm 的锐钛矿相及介孔二氧化钛纳米晶表面. TEM 观察显示铂的负载量为 $w=1.0\%$ 时, 多数二氧化钛纳米晶表面沉积了岛状的铂团簇, XPS 和电子衍射结果表明铂以游离态存在. 负载 $w=1.0\% \sim 2.0\%$ 铂的 TiO₂ 在苯酚光氧化反应中活性显著提高. Pt/TiO₂ 在氨气中经 550 °C 氮化, 可制得氮掺杂的 Pt/TiO₂ 可见光光催化剂, 氮化过程中铂团簇没有烧结和显著长大.

关键词 二氧化钛; 光催化沉积; 光催化剂; 铂; 可见光催化

Preparation and the Enhanced Photocatalytic Activity of Highly Dispersed Pt Loaded on TiO₂ Nanocrystals

ZHANG, Qing-Hong GAO, Lian*

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract The metallic platinum clusters in size of 3 nm were photocatalytically deposited on anatase (7 nm) or mesoporous TiO₂ in the presence of citric acid as a double-functional agent (a hole scavenger and a dispersant to keep Pt clusters from agglomeration). The particle size of the deposited platinum was uniform and in the range of 3~4 nm, and the surface of majority of TiO₂ nanocrystals was deposited with an island of Pt cluster. Both XPS and ED results identified that the deposited Pt consisted of metallic atoms. The Pt/TiO₂ showed a significantly enhanced photocatalytic activity using the degradation of phenol as a model reaction. The Pt/TiO₂ was subjected to nitridation in the flowing NH₃ at 550 °C, and Pt-loaded TiO_{2-x}N_x nanocrystals were obtained. The particle size of Pt clusters was preserved and Pt clusters were not sintered at this temperature.

Keywords titania; photocatalytic deposition; photocatalyst; platinum; visible light driven photocatalysis

大幅度提高二氧化钛的光催化活性及探索能更有效地利用太阳光的光催化材料是当前光催化研究的前沿. 通过掺杂、负载贵金属和制备晶粒尺寸更小的纳米晶均可能提高二氧化钛的活性. 例如: 掺杂铈的二氧化钛在苯酚的光催化降解反应中, 有更高的催化活性^[1a]. 晶粒尺寸为几个纳米的二氧化钛在苯酚的光氧化反应中产生的中间体浓度更低, 对苯酚的深度矿化有着更高的选择性^[1b]. 多数研究表明, 负载铂等贵金属能提

高二氧化钛的光催化活性^[2~7], 载铂还能延长光催化剂的失活时间^[7b], 负载铂或铈的二氧化钛还可用作有机合成中的催化剂^[8].

制备 Pt/TiO₂ 的方法主要有光催化沉积法^[9]、离子溅射法^[10]、热还原法^[7,11]和机械混和法^[12]. 光催化沉积法在温和的反应条件下就能完成, 是一种制备金属原子簇/二氧化钛纳米晶的重要方法. 要沉积较多的铂需延长反应时间, 但反应延长后铂在二氧化钛表面形成

* E-mail: liangaoc@online.sh.cn

Received April 6, 2004; revised and accepted September 14, 2004.

国家自然科学基金(No. 50372079)和上海市科委纳米专项基金(No. 0352nm093)资助项目.

几十纳米的团聚体^[9]. 这种团聚体会吸收和散射紫外和可见光, 使被铂覆盖的二氧化钛不能有效地被激发, 从而降低其光催化活性. 以往的研究工作多是将铂沉积在晶粒尺寸为 30 nm 以上(如 Degussa P-25)的二氧化钛晶粒上^[3,4,6~8,13~20]. 近来的研究表明超细的 Hombikat UV-100 (比表面积为 349 m²/g)光催化剂载铂后在一氧化碳的光催化氧化反应中表现出非常高的光催化活性^[5]. 本文尝试往晶粒尺寸小于 10 nm 的二氧化钛纳米晶上沉积金属铂. 往如此细小的二氧化钛纳米晶上沉积出铂, 控制铂原子簇的形貌是极其重要的. 沉积后的理想状态是: 铂岛的颗粒尺寸要小于二氧化钛纳米晶, 且能在大多数二氧化钛晶粒表面形成铂团簇. 这样, 既可减少铂的用量, 又不会因为较大尺寸的铂颗粒对光的散射和吸收使得内部的二氧化钛得不到光的激发而降低其催化活性. 本文以自制的不同结构的超细二氧化钛纳米晶为载体, 并用柠檬酸作为空穴捕获剂和分散剂, 制备了铂均匀沉积在二氧化钛表面的高活性复合光催化剂. 光催化氧化和光催化还原反应中, Pt/TiO₂ 的光催化活性均显著提高.

1 实验部分

1.1 Pt/TiO₂ 的制备和表征

本文中所使用的纳米结构的二氧化钛有三种. 一种是晶粒尺寸为 7 nm 锐钛矿相二氧化钛, 制备方法和表征见文献[21]. 以四氯化钛溶液为原料, 经过热水解得到沉淀, 再经洗涤、干燥, 400 °C 煅烧 2 h 改善其结晶度. 选择这种超细纳米晶(7 nm)作为载体的目的是考察能否在如此小的晶粒上沉积出岛状结构的贵金属, 以及多少贵金属能实现多数二氧化钛晶粒表面的沉积. 另一种是锐钛矿相含量 17.8%, 比表面积为 501 m²/g, 孔径为 4 nm 的介孔二氧化钛, 其表征和制备方法见文献[22]. 第三种二氧化钛是用选择性溶解法制备的介孔二氧化钛, 其制备方法见文献[23], 孔径同样为 4 nm. 选择后两种纳米结构的二氧化钛作为载体的目的是发挥介孔的“笼效应”, 防止贵金属团簇在使用中脱落和流失.

光催化还原方法制备 Pt/TiO₂ 过程中, 将 2 g 上述粉体分散在氯铂酸和柠檬酸的混合溶液中(氯铂酸和柠檬酸物质的量之比为 1:6), 置于夹套式光反应器中, 反应 4 h. 调节氯铂酸的浓度可得到不同负载量的 Pt/TiO₂. 加热条件下, 氯铂酸能被柠檬酸还原, 但常温下, 即使使用紫外光照 4 h, 氯铂酸吸光度没有下降. 氯铂酸、柠檬酸和二氧化钛的悬浊液光照 4 h 后, 通入氧气(氧气流速 60 mL/min), 继续反应 8 h, 利用制得的 Pt/TiO₂ 自身的光催化活性除去体系中的柠檬酸. 反应 8 h 后, 经总有

机碳含量(TOC)检测, 表明反应体系中的柠檬酸等有机物已全部除去.

粉体的晶相用 XRD 表征, 原始粒径分别由 X 射线衍射展宽法和 TEM 观察测定, 所用仪器分别为日本理学公司的 RAX-10 全自动 X 射线衍射仪(Cu K α , 40 kV)和 JEOL 公司的 JEM-200CX 及 JEM-2010 型分析电镜. 比表面用 BET 法测定, 所用仪器为美国 Micromeritics ASAP 2010 比表面仪, 紫外-可见光谱用岛津公司带积分球的 UV-3101PC 紫外-可见分光光度计测定.

氯铂酸的浓度用紫外分光光度法测定(752 型紫外光栅分光光度计), 取高速离心后的上层清液于波长 240 nm 处测定不同反应时间吸光度的变化, 对照标准工作曲线, 计算氯铂酸的浓度变化.

1.2 光催化活性的测定

苯酚(分析纯)溶于水制备成 0.5% 的储备液, 避光保存, 备用. 光催化降解实验采用自己设计的夹套式反应器^[1b]. 冷却水水温 20~25 °C, 光源为 GGZ-300 高压汞灯, 主工作波长为 365 nm. 实验中悬浮液的体积为 400 mL, 苯酚起始的浓度为 1.06 mmol/L. 光反应前将混有苯酚、二氧化钛的悬浮液超声分散 5 min. 苯酚的浓度用 752 型紫外光栅分光光度计于 235 nm 处测定吸光度求得^[1b,24]. 总有机碳含量(TOC)根据国标 GB 13193-91 由 Dohrmann DC-190 (Rosemount Analytical Co.)完成.

2 结果与讨论

2.1 光催化沉积铂的化学过程

二氧化钛是化合物半导体, 适当波长的光(激发光的能量大于等于其光能隙)激发后, 产生光生电子和光生空穴, 它们能参与氧化-还原反应. 氯铂酸根离子的还原包括:

电离过程:



还原过程:



氧化过程:



总反应:



上述反应的 $\Delta E^0 = -0.555 \text{ V}$, 在通常条件下反应是不能发生的. 紫外光照射二氧化钛时, 产生的电子空穴对参加了上述的氧化-还原过程, 反应可以正向进行. 其电化学过程已被实验所证实^[9]. 本文对其光沉积的动力学过程不作深入探讨, 我们感兴趣的是如何得到铂均匀沉积的二氧化钛晶粒. 在实际反应中, 与二氧化钛晶面相比, 那些首先形成的铂原子簇可能吸附更多的氯铂酸根离子, 因而更多的铂在这些晶核上沉积, 形成大的铂颗粒. 这些大颗粒会降低光催化剂对光的利用及增加铂的用量. 这里我们选用柠檬酸来抑制铂团簇的生长, 主要考虑到: (1) 柠檬酸是较弱的有机还原剂, 能捕获光生空穴, 从而抑制光生电子和光生空穴的表面复合. (2) 柠檬酸分子与氯铂酸根离子沉积得到的铂金属岛竞争吸附, 吸附柠檬酸后产生的空间位阻抑制铂在金属岛上的继续沉积并减少铂原子簇的团聚.

2.2 载铂二氧化钛的形貌和铂的价态

图 1 给出了二氧化钛纳米晶负载铂后的透射电镜和高分辨透射电镜照片, 其中(a)是平均粒径为 7 nm 的锐钛矿相二氧化钛负载 1% 的 Pt 后的高分辨电镜照片, 从中可看出铂均匀沉积在大多数的二氧化钛晶粒表面上, 单个二氧化钛晶粒表面上只形成一个铂岛. 图中的白箭头所指为金属铂的团簇, 直径约为 3 nm, 晶格条纹对应于铂(111)面晶面距 0.226 nm. 图 1(b)为锐钛矿相含量为 17.8% 的二氧化钛载铂后并经 400 °C 煅烧后的 TEM 照片, 这种以无定形成分为主的二氧化钛由于制备中引入了少量硫酸根离子, 有着孔径分布较窄的介孔特征. 从图中可以看出 400 °C 煅烧后, 金属铂仍均匀地分布在二氧化钛晶粒表面, 但相对于图 1(a), 铂的晶粒尺寸更大一些. 光照 4 h 后, 用紫外分光光度法于波长 240 nm 检测离心液, 发现氯铂酸根离子的浓度下降了 98%, 表明这种无定形为主的二氧化钛在这个反应中也有着较高的光催化活性. 从二氧化钛半导体的光能隙来考虑, 虽然无定形二氧化钛吸收边相对于 7 nm 的锐钛矿相二氧化钛蓝移 10 nm^[22], 但仍可吸收紫外光. 由于无定形二氧化钛中光生载流子的复合速率高, 这种无定形的二氧化钛在光氧化反应中的催化活性很低. 在氯铂酸根的还原反应中, 它有着较高的催化活性可能与其比表面积大、有效地缩短了光生载流子迁移到颗粒表面所需时间有关. 图 1(c)为选择性溶解法制备的介孔二氧化钛载 0.22% 铂后的电镜照片. 图中的白点为粉体中的介孔,

大颗粒的边缘部分可以看到晶粒尺寸为 3~4 nm 的铂团簇. 颗粒的中间部分由于晶粒重叠, 也能观察到尺寸较大的深色晶粒. 这种介孔 Pt/TiO₂ 光催化剂在保持了二氧化钛纳米晶高活性的同时, 还可用过滤或自然沉降等能耗低的方法从液相中分离和回收, 有着诱人的应用前景. 由于铂的价格昂贵, 能否易于分离和回收, 在实际应用中显得尤为重要. 介孔还可发挥“笼效应”, 将铂晶粒锚定在孔中, 防止其从二氧化钛表面剥离, 因而避免了使用过程中铂的流失等问题.

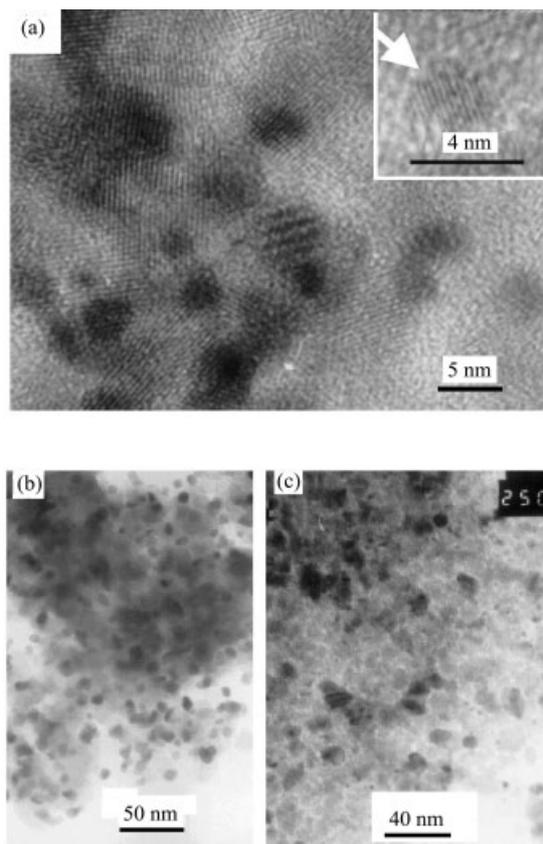


图 1 载铂二氧化钛的 TEM 和 HREM 照片

Figure 1 TEM and HREM micrographs of platinumized TiO₂ nanocrystals

(a) HREM of 1.0% Pt-loaded on 7.0 nm TiO₂ (inset: the white arrow indicates the Pt cluster), (b) TEM image of 1.0 % Pt-loaded TiO₂ after post-calcination in air at 400 °C, and (c) 0.22% Pt-loaded on mesoporous TiO₂. The dark dots are platinum clusters

图 2(a)给出了 Pt/TiO₂ 的电子衍射图, 由于复合催化剂中铂的含量少, 难以看出属于金属铂的多晶衍射环. 经选择性溶解除去二氧化钛, 可以得到黑色的金属铂, 图 2(b)给出了铂的电子衍射图, 最里面的衍射环对应于铂(111)面晶面距 0.226 nm, 全部衍射环都可归属为单质铂^[25]. 图 3 给出了 XPS 结果, 也证明其中的铂为游离态. Jin 等^[14]详细研究了不同价态的铂负载在二氧化钛上的 XPS 谱. 本文的结果与报道的零价铂 XPS 谱十分类

似^[14,16,19].

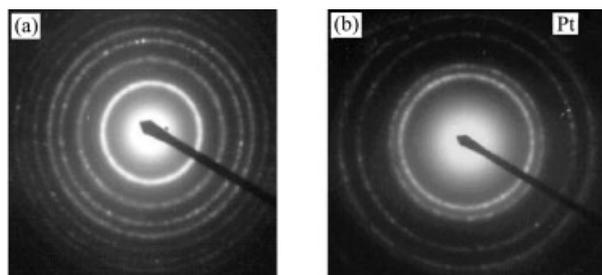


图2 载铂的二氧化钛及铂纳米晶的电子衍射图

Figure 2 Electronic diffraction (ED) patterns

(a) Pt/TiO₂ (*w*=1.0%) and (b) platinum nanoparticles. The platinum nanoparticles were prepared by selectively dissolving of TiO₂ supports with H₂SO₄ (*w*=30%) solution at 90 °C for 12 h

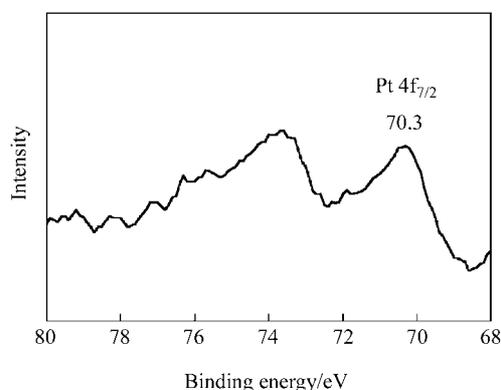


图3 载铂二氧化钛的 XPS 谱

Figure 3 XPS spectrum of platinumized TiO₂ nanocrystals (*w*=1.0%).

图 4 给出了不同载铂量的二氧化钛的漫反射光谱. 由于单质铂的金属性, 其负载量仅为 0.1%, Pt/TiO₂ 在波长大于 390 nm 以上的可见光区就有明显的吸收. 这种吸收主要是金属性的铂与二氧化钛的混合造成的. Driessen 和 Grassian^[13]用复合介电常数来解释 Pt/TiO₂ 的吸收光谱, 并用 Maxwell-Garnet 方程模拟了 Pt/TiO₂ 的吸收光谱, 但实际测定光谱在可见光区的响应比理论预测的要更加明显. 值得注意的是, 铂的负载量很少时也会明显吸收可见光, 这对悬浆体系中二氧化钛对光能的利用是有害的.

氮掺杂的二氧化钛是一种可见光照射下有较高活性的光催化剂^[26,27]. 我们将载有 *w*_{Pt}=2.0% 的 Pt/TiO₂ 在氨气中 550 °C 进行氮化, 氨气流速为 500 mL/min. 如图 4(F) 的漫反射光谱所示, 其吸收光谱能扩展到 510 nm, 在可见光区有较强的响应. 图 5 给出了经过 550 °C 氮化 3 h 后复合光催化剂的透射电镜照片. 经过 550 °C 处理后, 铂长大仍不明显, 可能与铂的高度分散有关. Wang 等^[25,28]报道过晶粒尺寸为 4 nm 的铂在 500 °C 左右

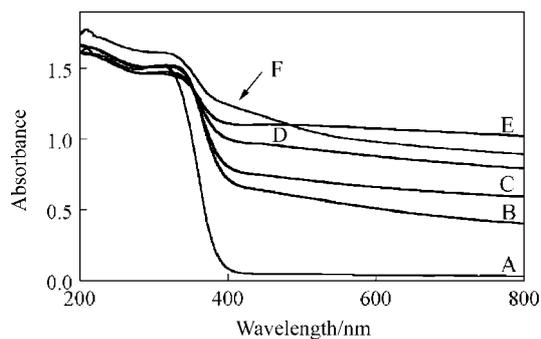


图4 载铂二氧化钛的紫外-可见吸收光谱

Figure 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of platinumized TiO₂ nanocrystals

(A) anatase TiO₂ in size of 7.0 nm in absence of Pt, (B) Pt (*w*=0.1%), (C) Pt (*w*=0.25%), (D) Pt (*w*=1.0%), (E) Pt (*w*=2.0%), and (F) Pt/TiO₂ (*w*=2.0%) nitrided at 550 °C for 3 h in the flowing NH₃. The arrow indicates the response in the visible light region

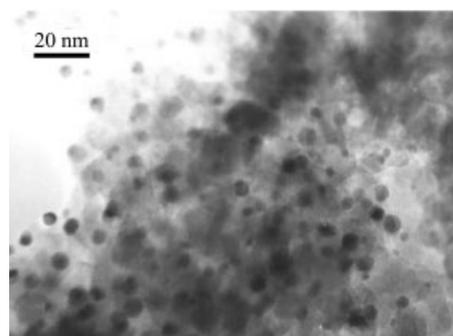


图5 经 550 °C 3 h 氮化的 Pt/TiO₂ (*w*=2.0%) 的 TEM 照片
Figure 5 TEM image of Pt/TiO₂ (*w*=2.0%) after nitridation at 550 °C for 3 h in the flowing NH₃

的温度下, 表面开始熔化. 单分散的铂或金团簇即使经 200 °C 左右的热处理, 也会显著长大^[29,30]. 本文制备的 Pt/TiO₂, 经过 550 °C 热处理, 铂仍保持高度分散, 因而, 有可能在较高的温度条件下使用. 氮化后的粉体为灰黄色, 在可见光区有很好的相应, 其在可见光照射下的光催化活性的评价工作正在进行之中.

2.3 载铂二氧化钛的光催化活性

Tada 等^[16]用沉积-沉淀法 (deposition-precipitation method) 制备出了 3 nm 的金团簇负载在 200 nm 的二氧化钛晶粒上, 然后将这种复合粉体分散在氯铂酸溶液中制备出 Core-Shell 结构的 Au-Pt/TiO₂. 他们发现光催化沉积的铂基本上沉积在金晶粒的外面, 而不是随机的分散在二氧化钛表面. 这一发现表明贵金属在复合催化剂中的确有利于电子在岛上富集. 二氧化钛负载金属既有效地减少电子和空穴的表面复合, 又可以在空间上将氧化过程和还原过程分隔开来. 依据这一原理, 负载贵金属应该能提高其光催化活性. 实际上, 负载铂对光催化活性的增益与许多因素有关, 在气相反应中载铂甚至可

能降低二氧化钛的光催化活性^[31]. 贵金属负载型氧化物催化剂中, 贵金属的晶粒尺寸^[32~34]以及制备方法均影响其催化活性^[11].

图 6 比较了 7 nm 的锐钛矿相二氧化钛纳米晶负载不同量铂前后的光催化活性. 负载 $w_{\text{Pt}}=1.0\%$ 后, 催化活性大幅度提高, 铂的负载量为 $w_{\text{Pt}}=2.0\%$ 时, 活性更高. 但铂的负载量提高了一倍, 其催化活性并没有成倍提高. 图 4 的漫反射光谱表明, 铂的负载量过高, 会降低二氧化钛对光的利用率, 使部分二氧化钛得不到光的有效激发. 有关铂的负载量对二氧化钛纳米晶光催化活性的影响尚需要更系统和深入研究. TOC 结果表明, 经光催化 2 h 后溶液中检测不出 TOC, 表明苯酚已完全矿化. 图 6 还给出了负载 $w_{\text{Pt}}=2.0\%$ 的光催化剂循环 4 次后的催化活性, 其活性与新鲜的催化剂相比稍有下降(图 6 中反应时间为 30 min 的浓度). 以选择性溶解得到的介孔二氧化钛为载体负载 $w_{\text{Pt}}=0.22\%$, 循环使用 4 次后, 光催化活性没有下降. 循环使用 10 次后, 光催化活性下降 2.3% (反应时间为 30 min 的浓度). 这一结果间接表明沉积的铂与二氧化钛纳米晶有着较好的结合, 使用后没有从二氧化钛晶粒表面剥落. 另外, 这也说明 Pt/TiO₂ 被水饱和吸附后, 并不影响其光催化活性. 本文仅进行了循环 4 到 10 次的光催化实验, 这些循环次数对实际应用来说是不够的. 目前还没有规范的加速实验可评价其长效光催化活性, 这也是光催化实际应用中所面临和需要解决的一个问题. 介孔二氧化钛负载 $w_{\text{Pt}}=0.22\%$ 后在六价格的光催化还原反应中, 催化活性提高了 1 倍多^[23]. 铂的密度很大, 按体积比计算, 铂含量尚不足 0.04%, 这种提高是惊人的.

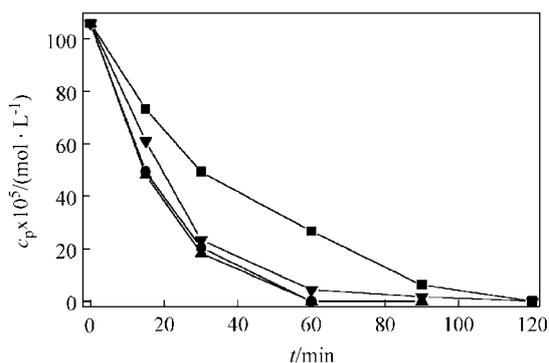


图 6 二氧化钛和载铂二氧化钛纳米晶的悬浮液中苯酚的光催化降解

Figure 6 Photocatalytic degradation of phenol with nanocrystalline TiO₂ and platinumized TiO₂ nanocrystals as photocatalysts (■) anatase TiO₂ nanocrystals in size of 7.0 nm, (▼) Pt loaded on anatase TiO₂ nanocrystals in size of 7.0 nm ($w_{\text{Pt}}=1.0\%$), (●) Pt loaded on anatase TiO₂ nanocrystals in size of 7.0 nm ($w_{\text{Pt}}=2.0\%$) and (▲) recycled Pt/TiO₂ ($w_{\text{Pt}}=2.0\%$) after 4 times running

需要特别指出的是 Pt/TiO₂ 光催化活性的提高还与

载体二氧化钛的晶粒尺寸密切相关. 光生电子迁移到晶粒表面所需的时间成与晶粒半径的平方成正比^[35], 因而, 对于晶粒尺寸仅为几个纳米的二氧化钛来说, 光生电子迁移到晶粒表面的时间大大缩短, 意味着有更多的光生电子迁移到二氧化钛晶粒表面来参与氧化-还原反应. 所以, 贵金属抑制表面光生载流子的复合变得更为重要, 晶粒表面的岛状铂原子簇, 成为光生电子富集的阴极. 这种复合催化剂既有利于抑制表面复合过程, 在空间上还有利于实现氧化过程和还原过程的分离. 若用大晶粒尺寸的二氧化钛作为载体, 由于光生载流子以晶粒内的体相复合为主, 迁移到晶粒表面的光生电子数目相对减少, 贵金属岛的抑制表面复合的作用被削弱. 这就不难解释用大晶粒的二氧化钛载铂后, 其催化活性提高很少甚至没有提高.

References

- (a) Jing, L.-Q.; Sun, X.-J.; Cai, W.-M.; Li, X.-Q.; Fu, H.-G.; Hou, H.-G.; Fan, N.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1241 (in Chinese). (井立强, 孙晓君, 蔡伟民, 李晓倩, 付宏刚, 侯海鸽, 范乃英, 化学学报, **2003**, *61*, 1241.)
(b) Zhang, Q.-H.; Gao, L.; Guo, J.-K. *Appl. Catal., B* **2000**, *26*, 207.
- Fox, M. A.; Dulay, M. T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 341.
- (a) Shi, Y.-P.; Yang, Z.-H.; Feng, X.; Zheng, Z.; Lu, X.-H. *Chin. J. Catal.* **2003**, *24*, 663 (in Chinese). (史月萍, 杨祝红, 冯新, 郑仲, 陆小华, 催化学报, **2003**, *24*, 663.)
(b) Liu, S.-X.; Qu, Z.-P.; Han, X.-W.; Sun, C.-L.; Bao, X.-H. *Chin. J. Catal.* **2004**, *25*, 133 (in Chinese). (刘守新, 曲振平, 韩秀文, 孙承林, 包信和, 催化学报, **2004**, *25*, 133.)
- Zhang, F.-X.; Zhang, X.; Chen, J.-X.; Liu, Zh.-G.; Gao, W.-L.; Jin, R.-C.; Guan, N.-J. *Chin. J. Catal.* **2003**, *24*, 877 (in Chinese). (章福祥, 张秀, 陈继新, 刘智广, 高文亮, 金瑞彩, 关乃佳, 催化学报, **2003**, *24*, 877.)
- Hwang, S.; Lee, M. C.; Choi, W. *Appl. Catal., B* **2003**, *46*, 49.
- Zhao, W.; Chen, C. C.; Li, X. Z.; Zhao, J. C.; Hidaka, H.; Serpone, N. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5022.
- (a) Keller, V.; Bernhardt, P.; Garin, F. *J. Catal.* **2003**, *215*, 129.
(b) Falconer, J. L.; Magrini-Bair, K. A. *J. Catal.* **1998**, *179*, 171.
- Xiong, W.; Huang, Y.-L.; Ma, H.-X.; Chen, H.; Li, Y.-Z.; Li, L.-L.; Cheng, R.-M.; Li, X.-J. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 922 (in Chinese). (熊伟, 黄裕林, 马红霞, 陈华, 黎耀忠, 李蕾蕾, 程溥明, 李贤均, 化学学报, **2003**, *61*, 922.)

- 9 Herrmann, J.-M.; Disdier, J.; Pichat, P. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6028.
- 10 Sheng, J.; Shivalingappa, L.; Karasawa, J.; Fukami, T. *J. Mater. Sci.* **1996**, *34*, 6201.
- 11 Ohtani, B.; Iwai, K.; Nishimoto, S.-I.; Sato, S. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3349.
- 12 Tanaka, T.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *187*, 73.
- 13 Driessen, M. D.; Grassian, V. H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1418.
- 14 Vorontsov, A. V.; Savinov, E. N.; Jin, Z. S. *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, *125*, 113.
- 15 Kraeutler, B.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4317.
- 16 Tada, H.; Suzuki, F.; Ito, S.; Akita, T.; Tanaka, K.; Kawahara, T.; Kobayashi, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8714.
- 17 Yamkata, A.; Ishibashi, T.-A.; Onishi, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9122.
- 18 Tada, H.; Teranishi, K.; Inubushi, Y.-I.; Ito, S. *Langmuir* **2000**, *16*, 3304.
- 19 Cho, K.-C.; Hwang, K.-C.; Sano, T.; Takeuchi, K.; Matsuzawa, S. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *161*, 155.
- 20 Dunn, W. W.; Aikawa, Y.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6893.
- 21 Zhang, Q.-H.; Gao, L.; Guo, J.-K. *Nanostruct. Mater.* **1999**, *11*, 1293.
- 22 (a) Gao, L.; Zhang, Q.-H. *Mater. Trans.* **2001**, *42*, 1676.
- (b) Zhang, Q.-H.; Gao, L.; Xie, H.-Q. *Mater. Sci. Eng., A* **2003**, *343*, 22.
- 23 Zhang, Q.-H.; Gao, L.; Zheng, S. *Chem. Lett.* **2001**, 1124.
- 24 Zhang, Q.-H.; Gao, L.; Zheng, S. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*, 1909 (in Chinese).
(张青红, 高濂, 郑珊, 化学学报, **2001**, *59*, 1909.)
- 25 Wang, Z. L.; Petroski, J. M.; Green, T. C.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6145.
- 26 Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, *293*, 269.
- 27 Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5483.
- 28 El-Sayed, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 257.
- 29 Martin, J. E.; Odinek, J.; Wilcoxon, J. P.; Anderson, R. A.; Provencio, P. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 430.
- 30 Shimizu, T.; Teranishi, T.; Hasegawa, S.; Miyake, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2719.
- 31 Linsebigler, A.; Rusu, C.; Yates, J. T. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5284.
- 32 Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science* **1998**, *281*, 1647.
- 33 Berko, A.; Klivenyi, G.; Solymosi, F. *J. Catal.* **1999**, *182*, 511.
- 34 Gan, S.; Liang, Y.; Baer, D. R.; Sievers, M. R.; Herman, G. S.; Peden, C. H. F. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2412.
- 35 Rothenberger, G.; Moser, J.; Grätzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8054.

(A0404062 SONG, J. P.; FAN, Y. Y.)