

Cd₂Ge₂O₆ 纳米棒的水热法合成及其液相光催化性能

陈建琴, 黄建辉*

莆田学院环境与生命科学系, 福建莆田 351100

摘要: 以十六烷基三甲基溴化铵、醋酸镉和二氧化锗为前驱物, 在优化的水热条件下制备了 Cd₂Ge₂O₆ 纳米棒. 采用 X 射线粉末衍射、扫描电镜、透射电镜和紫外-可见漫反射光谱等手段对样品进行了表征, 并以甲基橙和水杨酸为模拟污染物, 考察了催化剂的液相光催化性能. 结果表明, 在弱碱性水热条件下可制得 Cd₂Ge₂O₆ 纳米棒, 其液相光催化活性高于商用 TiO₂. 在以 Cd₂Ge₂O₆ 为催化剂的光催化反应体系中, 能生成大量的羟基自由基.

关键词: 锗酸镉; 纳米棒; 水热法; 光催化; 水污染

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-06-07. 接受日期: 2011-07-11.

*通讯联系人. 电话: (0594)2696445; 传真: (0594)2659625; 电子信箱: owenhuang95@gmail.com

基金来源: 福建省自然科学基金 (2010J05030); 福建省教育厅科技项目 (JK20009031).

Preparation of Cd₂Ge₂O₆ Nanorods by a Hydrothermal Method and Their Photocatalytic Performance in Liquid Phase

CHEN Jianqin, HUANG Jianhui*

Department of Environmental and Life Science, Putian University, Putian 351100, Fujian, China

Abstract: Cd₂Ge₂O₆ nanorods were successfully synthesized by a hydrothermal method using cetyltrimethylammonium bromide, cadmium acetate, and germanium dioxide as the precursors. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The photocatalytic activity was evaluated by the decomposition of methyl orange and salicylic acid in aqueous solution. The active oxygen species in the photocatalytic process were detected by the method of chemiluminescent fluorescence. The results reveal that Cd₂Ge₂O₆ nanorods can be prepared under weak basic conditions by the hydrothermal method. The Cd₂Ge₂O₆ nanorods have a higher photocatalytic activity for decomposing organic pollutants in aqueous solution than the widely used commercial TiO₂. In the photocatalytic process of Cd₂Ge₂O₆, a large number of hydroxyl radicals were produced, which are the main active oxygen species of the photocatalytic system.

Key words: cadmium germanate; nanorod; hydrothermal method; photocatalysis; water pollution

Received 7 June 2011. Accepted 11 July 2011.

*Corresponding author. Tel: +86-594-2696445; Fax: +86-594-2659625; E-mail: owenhuang95@gmail.com

This work was supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province (2010J05030) and the Science and Technology Program of the Education Department of Fujian Province (JK20009031).

半导体光催化技术在太阳能利用、环境净化、抗菌、防雾和自清洁等领域有着广泛的应用前景, 目前依然是研究热点. 在环境光催化应用中, 由于 TiO₂ 能将大多数有机污染物通过光催化作用完全矿化成为 H₂O 和 CO₂, 同时它具有无毒、稳定、价廉等特性, 因此备受关注^[1-3]. 然而 TiO₂ 本身固有的能带结构和

电子结构等物化特性, 使其在光催化过程中量子效率较低, 严重阻碍了它在环境治理中的实际应用. 为此人们对 TiO₂ 的制备和修饰改性进行了大量的研究, 如贵金属负载 (Pt, Au 和 Ag)^[4-6], 金属元素 (Fe³⁺, Cu²⁺ 和 Cr³⁺)^[7] 和非金属元素 (C, N 和 S)^[8-10] 掺杂, 半导体复合 (CdS, SnO₂ 和 WO₃)^[11-13], 以及表面超强酸

性改性等^[14,15]. 另外发现, 一些金属氧化物 (Bi_2WO_6 , Ag_3PO_4 和 InVO_4)^[16-18], 硫化物、氮化物、卤氧化物 (ZnIn_2S_4 , Ta_3N_5 , C_3N_4 和 BiOCl)^[19-22]等也具有较好的光催化性能. 在特定的反应中, TiO_2 光催化量子效率有所改善, 但离工业化应用还有一定距离.

研究表明, 锗酸盐半导体是一类具有研究价值和前景的光催化材料, 如 Zn_2GeO_4 具有较高的光解水、光催化合成及光催化降解液相和气相污染物性能^[23-26], $\text{Ag}_2\text{ZnGeO}_4$ 和 Ag_2GeO_3 具有较高的可见光光催化降解有机物效率^[27,28]. 我们也发现 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 在气相光催化降解苯和甲苯等难降解污染物方面, 有优于商用 TiO_2 (Degussa P25) 的活性和稳定性, 这与其特殊的几何结构和电子能带结构密切相关^[29]. 理论计算表明, $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 晶体结构中含有两种 GeO_4 四面体, 其中心 Ge 原子分别偏离四面体中心位置为 0.2D 和 0.4D, 由此产生的内部偶极矩有助于光生载流子的分离, 从而提高了在光催化过程中的量子效率^[30]; 在能带结构上, $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 的价带主要由 O 2p 组成, 导带主要由 Ge 4s, Ge 4p, Cd 5s 和 Cd 4d 组成, 这种复杂的导带组成增加了 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 导带的弥散度, 有利于光生电子在导带中迁移, 抑制电子和空穴的复合^[31]. 目前有关 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 光催化降解液相污染物的性能尚未见报道. 因此本文采用水热法制备了 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒, 利用 X 射线衍射 (XRD)、紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS)、扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 等手段对其进行表征, 并考察其在水溶液中光催化降解有机污染物的性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取醋酸镉 ($\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5.0 mmol), 二氧化锗 (GeO_2 , 5.0 mmol), 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 0.30 g) 置于 23.0 ml 的聚四氟乙烯反应罐中, 再加入 15.0 ml 沸水, 剧烈搅拌 0.5 h, 然后用 30% NaOH 溶液或 10 mol/L 盐酸溶液调节 pH 值至指定值, 搅拌一段时间后, 移入不锈钢高压反应釜, 并置于烘箱中, 在一定温度下反应 24 h, 然后自然冷却到室温. 沉淀物经去离子水和无水乙醇反复洗涤, 离心, 于 80°C 烘干, 得到白色催化剂.

1.2 催化剂的表征

催化剂的晶相结构采用 Bruker D8 Advanced 型

XRD 仪分析, Cu 靶 K_α 射线源 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 15°~70°. 样品的 UV-Vis DRS 谱在 Varian Cary 500 型 UV-Vis 分光光谱仪上测定, 以标准 BaSO_4 粉末为参比, 测试样品为粉末, 扫描范围 200~800 nm. 采用 JSM 6300 型 SEM 观察催化剂样品的表面形态和粒径大小. 采用荷兰 Tecnai 20 FEG 型 TEM 观测材料的形貌、大小、分散性和粒径分布等. 将样品按一定比例置于乙醇中, 超声分散均匀后, 滴在多孔铜网碳膜表面, 干燥后于电镜内观察. 催化剂表面积的测定在 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 型全自动物理化学吸附仪上进行, 样品先于 160°C 下抽气预处理 6 h, 再于液氮温度 (-196°C) 下进行测定. 测定方法为静态法, 依据吸附等温线, 采用多点 BET 法计算比表面积. 同步热分析 (TGA) 采用美国 Perkin-Elmer 公司的 TGA7 型热重分析仪, 载气为 N_2 , 升温速度 3°C/min.

1.3 光催化性能的评价

光催化反应在自制的间歇式反应装置中进行. 反应器由圆柱状石英反应管 (直径 50 mm, 有效容积 200 ml) 和管外均匀分布的三支荧光紫外灯管 (Philips, 4 W, 254 nm) 组成. 通过磁力搅拌来维持溶液中光催化剂的悬浮状态. 在测试过程中, 首先往反应器内倒入一定体积和浓度的模拟污染物溶液, 然后加入 0.1 g 催化剂, 避光搅拌, 待反应物在催化剂的表面建立吸附-脱附平衡后, 开启光源进行光催化反应, 每隔一定时间移取 3.0 ml 反应液, 经离心分离后, 取上层清液进行 UV-Vis DRS 光谱分析.

1.4 生成羟基自由基的测定

在上述光催化反应器中装入 80.0 ml 0.01 mol/L NaOH 溶液和 5.0 mmol/L 的对苯二甲酸溶液, 加入 80.0 mg 催化剂, 置于暗室, 搅拌至对苯二甲酸在催化剂表面建立吸附-脱附平衡, 利用紫外光 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) 进行辐照, 每隔一段时间取样 3 ml, 高速离心, 取上层清液, 在 Edinburgh Instrument FL/FS920 型荧光光谱仪上测试其荧光光谱 (激发波长 312 nm).

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构和形貌

在水热合成中, 反应体系的 pH 值对产物的组成和性质的影响很大. 图 1 为不同条件制得催化剂样品的 XRD 谱. 由图 1(a) 可以看出, 当 pH 值为 4 时, 所

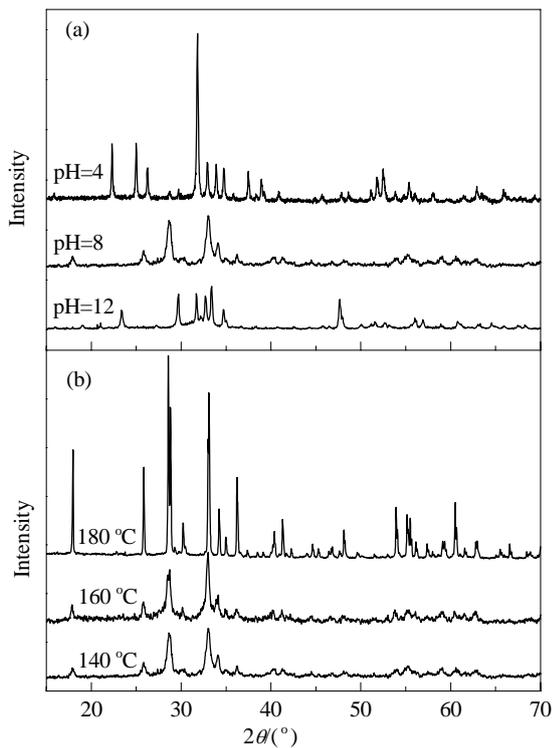


图 1 不同条件制备样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different samples. (a) Prepared at 140 °C and different pH values; (b) Prepared at pH = 8 and different temperatures.

得为纯四方相的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ (JCPDS 34-287, $a = b = 11.256$, $c = 4.634$); 当 pH 值为 8 时, 制得纯相的单斜 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ (JCPDS 43-468, $a = 10.184$, $b = 9.652$, $c = 5.377$); 当 pH 值为 12, 制得斜方晶相的 Cd_2GeO_4 (JCPDS 18-257, $a = 6.57$, $b = 5.19$, $c = 11.12$). 由此可见前驱液的 pH 值是控制产物晶相组成的一个关键因素, 在弱碱性条件下才能得到纯相的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$. 由图 1(b) 中可见, 当合成温度为 140~180 °C 时, 所得样品均为纯相 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$, 其晶相衍射峰随着反应温度的

升高而逐渐变窄和尖锐, 表明 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 晶粒尺寸增加. 通过谢乐公式算得于 140, 160 和 180 °C 合成的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 晶粒大小分别为 21, 25 和 35 nm. 样品晶粒尺寸的增加使得其比表面积下降. 140 °C 合成的样品的比表面积为 $22 \text{ m}^2/\text{g}$, 而 180 °C 合成的为 $9 \text{ m}^2/\text{g}$.

采用 SEM 和 TEM 分析了合成条件对样品的尺寸及形貌特征的影响, 结果见图 2. 在较强碱性 (pH = 12) 条件下制备的样品由 100 nm 左右的颗粒组成, 颗粒大小均匀 (图 2(a)); 在酸性条件下 (pH = 4) 得到的样品颗粒较大, 其尺寸为 $2 \mu\text{m}$ 左右 (图 2(b)); 在 pH = 8 时, 合成样品由大量纳米棒组成 (图 2(c)). 图 2(d) 为纳米棒的 TEM 照片, 可以看出这些纳米棒长度为 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$, 直径为 $10 \sim 50 \text{ nm}$. 在高分辨透射电镜下, 可以清楚地观察到样品的晶格条纹 (图 2(d) 插图), 晶格条纹间距 $d = 0.313$ 和 0.311 nm 分别对应于 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 的 (310) 和 (221) 晶面. 由此可见在弱碱性条件下合成的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 为纳米棒状.

2.2 热性能分析

为了考察水热法制备的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒的热稳定性和模板剂残留情况, 采用同步热分析法分析所制备的样品. 图 3 为 pH = 8 于 160 °C 制备的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 样品的 TGA 曲线. 由图可以看出, 样品具有较好的热稳定性, 在 790 °C 以下失重 3%. 具体的失重过程可分为两个阶段: (1) 100~300 °C 区间失重约为 1%, 对应于表面吸附的水; (2) 300~700 °C 区间失重约为 2%, 可归结于催化剂内残留的少量表面活性剂在高温下裂解挥发. 这说明经去离子水和酒精多次洗涤, 已基本将催化剂表面残留的 CTAB 去除, 其残存量对 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒催化性能的影响可忽略^[25], 同时可见合成的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 热稳定性较高, 可

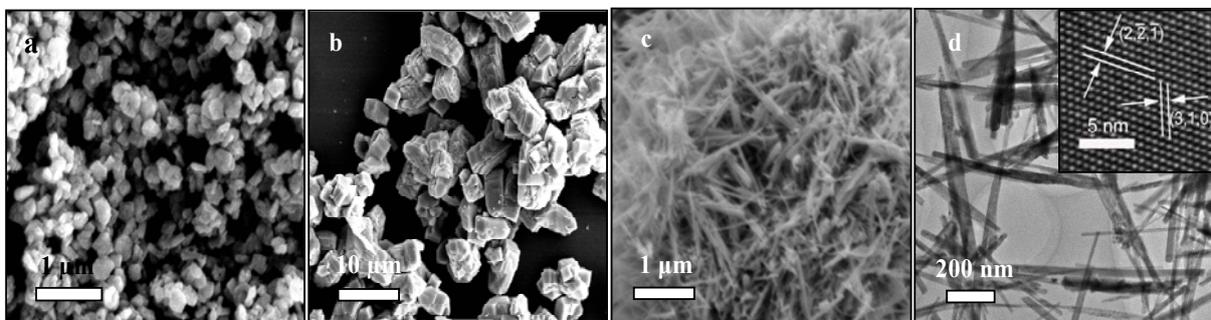


图 2 160 °C 不同 pH 值下制备催化剂样品的形貌

Fig. 2. SEM (a, b, and c) and TEM (d) images of samples synthesized at 160 °C and different pH values. (a) pH = 12; (b) pH = 4; (c) pH = 8; (d) pH = 8; the inset is the HRTEM image of nanorod.

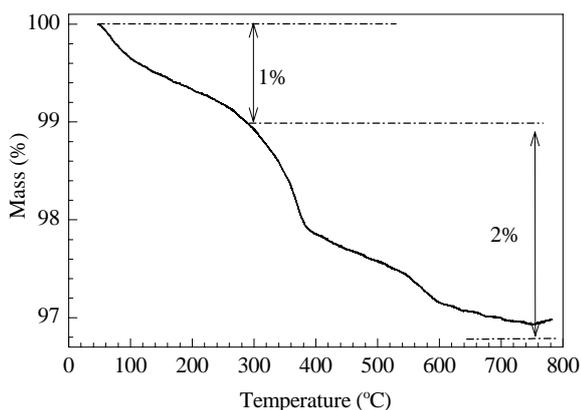
图3 水热合成 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒的 TGA 曲线

Fig. 3. TGA curve collected from the $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ nanorods.

在较大的温度范围内储存和应用。

2.3 样品的光吸收性能

图4是 $\text{pH} = 8$ 时不同温度水热合成 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 样品的 UV-Vis DRS 谱. 由图可见, $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 样品的吸收边在 325 nm 附近, 由此估算其禁带宽度为 3.8 eV, 这说明 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 是一种宽带隙半导体, 只能受紫外光激发. 随着水热温度的升高, $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 样品的吸收边出现红移, 这是由于低温合成的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 晶粒较小的量子尺寸效应所致. 还可以看出, 于 140 °C 制备的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 样品的吸收光强明显增加, 这可能是由于其颗粒尺寸较小, 具有相对大的比表面积, 从而可吸收更多的辐射光^[32].

2.4 催化剂的光催化性能

甲基橙为带有芳香环的偶氮染料, 结构十分稳

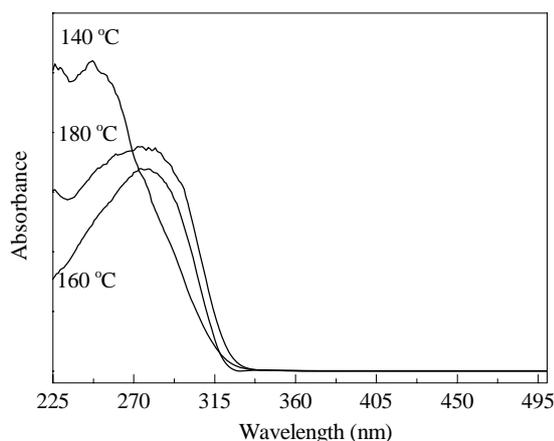


图4 不同温度水热制备的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 样品的 UV-Vis DRS 谱

Fig. 4. UV-Vis DRS spectra of $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ prepared by the hydrothermal method at different temperatures.

定, 难以使用传统的生化法降解, 因此用作光催化降解物, 在水污染控制上有重要意义. 在本文中, 甲基橙溶液浓度为 $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 体积 190 ml. 图 5(a) 为 $\text{pH} = 8$ 于 160 °C 水热制备的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 样品光催化降解甲基橙溶液的 UV-Vis DRS 谱随时间变化. 可以看出甲基橙对应的 464 nm 吸收峰的强度随着光照时间的增加而逐渐降低, 至约 120 min 完全消失. 另外, 在可见光区和在紫外光区均未出现新的吸收峰, 表明甲基橙基本降解. 由此可见 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒在紫外光照射下能有效降解水溶液中的甲基橙. 为了考察 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 催化剂的最佳制备条件, 测试了不同温度下制备的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 的光催化活性, 并与商用 $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ 进行比较, 结果见图 5(b). 由图可见, 不加

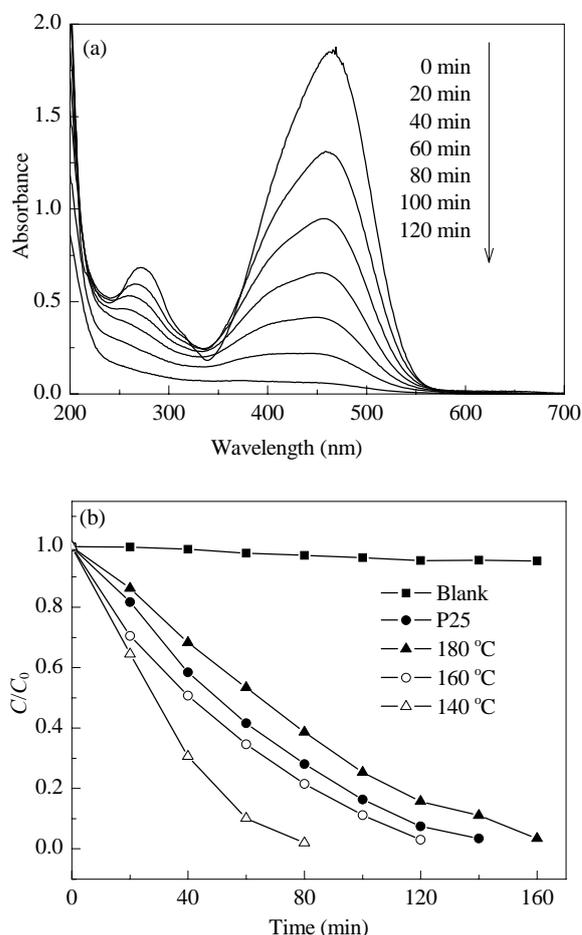


图5 160 °C 制备的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 光催化降解甲基橙的 UV-Vis DRS 谱随时间的变化及不同温度制备的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 和 P25 光催化降解甲基橙率随时间的变化

Fig. 5. The temporal absorption spectral patterns of methyl orange during the photodegradation process over $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ that prepared at 160 °C (a) and photocatalytic methyl orange degradation over $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ that synthesized at different temperatures as a function of reaction time with $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ as reference (b).

光催化剂仅在紫外光照射下,反应 120 min 后仅降解 5%,这与文献[33]结果一致.当加入催化剂时,甲基橙溶液开始快速降解,其中 140 °C 制得的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 样品光照 80 min 后,甲基橙完全降解,而以 P25 为催化剂时,其完全降解约需 120~160 min,可见 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 光催化活性大大高于 P25.另外, $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 的光催化活性随着其制备温度的升高而降低,其中 180 °C 制备的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 光催化活性甚至低于 P25.这是由于随着制备温度的升高, $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 晶粒尺寸增大, $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 的比表面积下降,使得反应活性中心减少,从而导致其活性降低.

本文选用 $150 \text{ ml } 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 非染料物质水杨酸为模拟反应物进一步考察了 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 光催化性能,结果见图 6.可以看出,仅在紫外光照射下,水杨酸也会发生光解,240 min 后大约 20% 的水杨酸被降解.当以 $\text{pH} = 8$ 于 140 °C 时制备的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 为催化剂时,反应 240 min,水杨酸可基本降解,而以 P25 为催化剂时,仅约 50% 的水杨酸被降解.结果表明, $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 高效光催化降解液相中有机污染物具有一定的普适性.

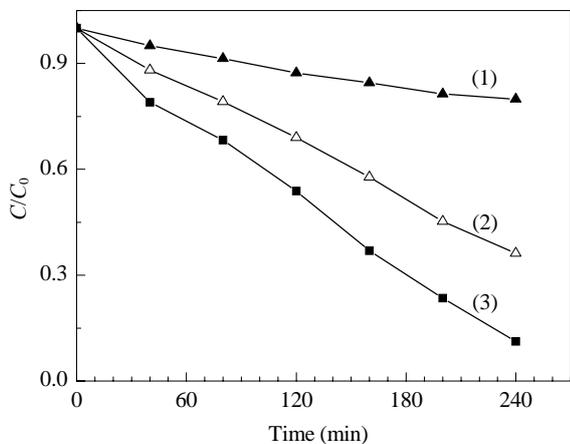


图 6 不同催化剂光催化降解水杨酸

Fig. 6. The photocatalytic degradation rate of salicylic acid over different catalysts. (1) Blank; (2) P25; (3) $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ prepared at $\text{pH} = 8$ and 140 °C.

为了考察 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒的稳定性,以 140 °C 制备的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒为催化剂,重复进行光催化降解甲基橙实验,每次反应保持甲基橙的浓度和用量相同,而 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒仅通过简单的离心回收,结果见图 7.由图可见,催化剂循环使用 4 次后,其活性未见明显下降.在回收催化剂和取样过程中会造

成催化剂的少量损失,使得催化剂活性轻微下降.由此可见 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒是一种高效稳定的液相光催化剂.

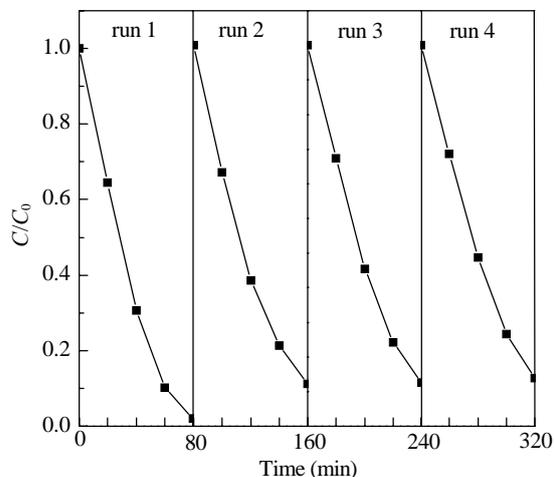
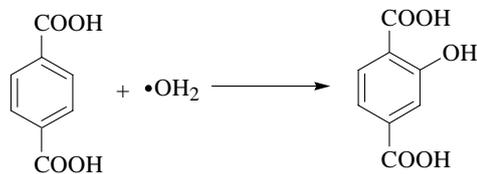


图 7 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒光催化降解甲基橙循环实验

Fig. 7. Recycling of $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ nanorods in the photocatalytic degradation of methyl orange.

2.5 羟基自由基的测定

在多相光催化反应过程中,光生载流子经界面迁移和捕获后,可在催化剂表面生成各种活性含氧物种,其中羟基自由基具有较高氧化电势,能够氧化降解绝大多数有机物.因此,研究光催化材料的羟基自由基的生成与其光催化性能之间的关系,有利于了解光催化反应机理.本文以对苯二甲酸为荧光探针分子,采用化学荧光法测定 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 光催化过程中产生的羟基自由基.对苯二甲酸能捕获溶液中的羟基自由基反应生成相对稳定的 2-羟基对苯二甲酸,见图 1,后者可通过化学荧光法检测,其最大激发波长为 312 nm,荧光峰在 426 nm^[34].



图示 1 对苯二甲酸的羟基化反应

Scheme 1. The hydroxylation reaction of terephthalic acid.

无论加催化剂与否,暗反应条件下体系的荧光强度均不会随时间的延长而增加;而在波长为 254 nm 的紫外光照射下均有荧光产生,结果如图 8 所示.

由图可见,在 50 min 内,荧光强度和时间的关系:在以 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 为催化剂时,荧光强度 (I) 与时间 (t) 的拟合线性方程为 $I = 2183.8t$;而未加催化剂时拟合线性方程为 $I = 118.2t$ 。这说明直接使用紫外光照射也可生成羟基自由基,从而导致污染物直接光解,但这样生成的羟基自由基量很小,因而直接光解的速度也很慢;而以 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 为催化剂时,大大加速了羟基自由基的生成,这与 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 具有合适的能带位置有关^[29],在光催化过程中,其光生空穴能氧化表面吸附的羟基,生成大量的羟基自由基^[35,36],后者可进攻水中的有机污染物,使其具有更高的氧化降解速率。

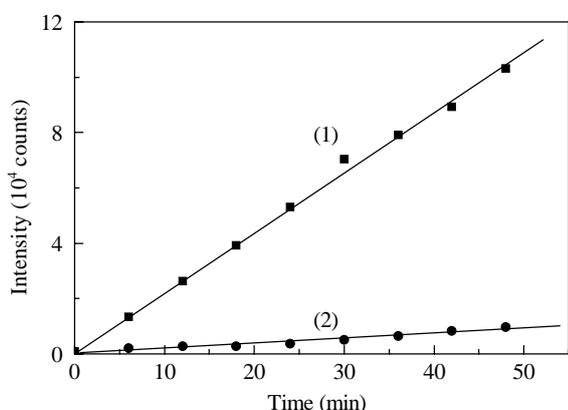


图 8 对苯二甲酸溶液在紫外光照射下的荧光光谱随光照时间的拟合线性图

Fig. 8. Fitted lines of UV irradiated terephthalic acid solution. (1) With $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$; (2) Without $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$.

3 结论

以十六烷基三甲基溴化铵、醋酸镉和二氧化锆为前驱物,采用水热法制备锆酸盐化合物,并进行液相光催化活性评价。结果表明,反应温度和体系 pH 值对所得样品的晶型结构和结晶度有显著影响,其中在 140°C 和 $\text{pH} = 8$ 条件下得到 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒具有较高的液相光催化活性和光催化活性稳定性。化学荧光法测试结果证实, $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 光催化活性与其光催化反应体系中产生的大量羟基自由基有关。本文进一步拓展了锆酸盐材料在环境光催化的应用,在此基础上对其进行金属、非金属离子掺杂,表面负电荷修饰等处理,有望进一步优化它们的能带结构、比表面积等理化性能,从而开发出一系列具有应用前景的光催化材料。

参 考 文 献

- 1 向全军, 余家国. 催化学报 (Xiang Q J, Yu J G. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 525
- 2 陈艳敏, 钟晶, 陈锋, 张金龙. 催化学报 (Chen Y M, Zhong J, Chen F, Zhang J L. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 120
- 3 Yu J G, Liu W, Yu H G. *Cryst Growth Des*, 2008, **8**: 930
- 4 Ismail A A, Bahnemann D W. *Green Chem*, 2011, **13**: 428
- 5 Li X Z, Li F B. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**: 2381
- 6 Yu J G, Xiong J F, Cheng B, Liu S W. *Appl Catal B*, 2005, **60**: 211
- 7 Choi W K, Tremir A, Hoffmann M R. *J Phys Chem*, 1994, **98**: 13669
- 8 Sakthivel S, Kisch H. *Angew Chem Int Ed*, 2003, **42**: 4908
- 9 Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. *Science*, 2001, **293**: 269
- 10 Umebayashi T, Yamaki T, Tanaka S, Asai K. *Chem Lett*, 2003, **32**: 330
- 11 Vogel R, Hoyer P, Weller H. *J Phys Chem*, 1994, **98**: 3183
- 12 Cao Y A, Zhang X T, Yang W S, Du H, Bai Y B, Li T J, Yao J N. *Chem Mater*, 2000, **12**: 3445
- 13 Papp J, Soled S, Dwight K, Wold A. *Chem Mater*, 1994, **6**: 496
- 14 Huang J H, Wang X C, Hou Y D, Chen X F, Wu L, Wang X X, Fu X Z. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **110**: 543
- 15 Muggli D S, Ding L. *Appl Catal B*, 2001, **32**: 181
- 16 Li G S, Zhang D Q, Yu J C, Leung M K H. *Environ Sci Technol*, 2010, **44**: 4276
- 17 Yi Z, Ye J, Kikugawa N, Kako T, Ouyang S, Stuart-Williams H, Yang H, Cao J, Luo W, Li Z, Liu Y, Withers R L. *Nat Mater*, 2010, **9**: 559
- 18 Ai Z H, Zhang L Z, Lee S C. *J Phys Chem C*, 2010, **114**: 18594
- 19 Hitoki G, Ishikawa A, Takata T, Kondo J N, Hara M, Domen K. *Chem Lett*, 2002: 736
- 20 Zhang J S, Chen X F, Takanabe K, Maeda K, Domen K, Epping J D, Fu X Z, Antonietti M, Wang X C. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **49**: 441
- 21 Lei Z, You W, Liu M, Zhou G, Takata T, Hara M, Domen K, Li C. *Chem Commun*, 2003: 2142
- 22 刘红旗, 顾晓娜, 陈锋, 张金龙. 催化学报 (Liu H Q, Gu X N, Chen F, Zhang J L. *Chin J Catal*), 2010, **32**: 129
- 23 Sato J, Kobayashi H, Ikarashi K, Saito N, Nishiyama H, Inoue Y. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 4369
- 24 Liu Q, Zhou Y, Kou J H, Chen X Y, Tian Z P, Gao J, Yan S C, Zou Z G. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**: 14385
- 25 Huang J H, Ding K N, Hou Y D, Wang X C, Fu X Z. *ChemSusChem*, 2009, **1**: 1011
- 26 Huang J H, Wang X C, Hou Y D, Chen X F, Wu L, Fu X Z. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**: 7387
- 27 Li X, Ouyang S, Kikugawa N, Ye J. *Appl Catal A*, 2008, **334**: 51
- 28 Ouyang S, Kikugawa N, Zou Z, Ye J. *Appl Catal A*, 2009, **366**: 309

- 29 Huang J H, Ding K N, Wang X C, Fu X Z. *Langmuir*, 2009, **25**: 8313
- 30 Sato J, Nishiyama H, Inoue Y. *J Phys Chem B*, 2003, **107**: 7970
- 31 Bi J H, Wu L, Zhang Y F, Li Z H, Li J Q, Fu X Z. *Appl Catal B*, 2009, **91**: 135
- 32 Wang X C, Yu J C, Ho C, Hou Y D, Fu X Z. *Langmuir*, 2005, **21**: 2552
- 33 Mrowetz M, Balcerski W, Colussi A J, Hoffman M R. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 17269
- 34 Hirakawa T, Nosaka Y. *Langmuir*, 2002, **18**: 3247
- 35 Xiang Q J, Yu J G, Wong P K. *J Colloid Interf Sci*, 2011, **357**: 163
- 36 Yu X X, Liu S W, Yu J G. *Appl Catal B*, 2011, **104**: 12