

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Au 掺杂方式对锐钛矿 TiO₂ 光催化性能的影响卢晗锋¹ 周 瑛¹ 徐柏庆² 陈银飞^{1,*} 刘化章¹¹浙江工业大学化学工程与材料科学学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310014;²清华大学化学系, 北京 100084)

摘要: 结合超临界乙醇干燥技术, 采用沉积-沉淀(DP)和共沉淀(CP)法分别制备了具有单一锐钛矿晶相的 Au/TiO₂ 和 Au(0.2%, 原子分数)-TiO₂ 光催化剂, 通过 XRD、BET、TEM、XPS 和 Raman 手段表征样品中 Au 的掺杂形态, 以光催化降解甲基橙为模型反应考察了样品的光催化活性. 结果表明, DP 法制备的 Au/TiO₂ 在 110 °C 干燥处理后, 表面存在的 Au³⁺ 能有效地促进锐钛矿 TiO₂ 光催化性能, 其一级反应速率常数比纯锐钛矿 TiO₂ 提高了 3.2 倍, 比商用光催化剂 Degussa-P25 提高了 4.1 倍, 而当 Au³⁺ 被还原为 Au⁰ 后光催化活性下降. 用 CP 法制备的 Au-TiO₂ 并没有较大地提高锐钛矿 TiO₂ 光催化性能, 在焙烧温度达到 800 °C 时, Au 向表面迁移聚集, 造成锐钛矿 TiO₂ 晶格氧空位和缺陷位增加, 使光催化活性下降.

关键词: 金; 掺杂; 氧化态; 锐钛矿 TiO₂; 甲基橙; 光催化

中图分类号: O643

Effect of Gold Doping on the Photocatalytic Activity of the Anatase TiO₂LU Han-Feng¹ ZHOU Ying¹ XU Bo-Qing² CHEN Yin-Fei^{1,*} LIU Hua-Zhang¹¹State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China; ²Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

Abstract: Combined with supercritical ethanol drying, anatase Au/TiO₂ and Au-TiO₂ with 0.2% (atom fraction) Au content were synthesized by the deposition-precipitation (DP) and the coprecipitation (CP) respectively, and characterized with XRD, BET, Raman, XPS, and TEM. The activity was investigated using the photocatalytic degradation of methyl orange as probe. The results showed that the Au/TiO₂ dried at 110 °C had a very high photocatalytic activity, the first-order reaction rate constants were 3.2 and 4.1 times higher than those of pure TiO₂ and commercial Degussa-P25 photocatalyst respectively. The activity of Au/TiO₂ decreased after thermal treatment or reduction in hydrogen due to the reduction of Au³⁺. A suitable amount of Au³⁺ on the surface of TiO₂ as a trap for photogenerated electron can be beneficial to improving the efficiency of the photocatalytic oxidation process. The Au-TiO₂ did not improve the photocatalytic activity of TiO₂. The sample with higher crystallization degree after thermal treatment had the higher activity. But when the sample was treated in 800 °C, the Au would be reduced and moved from the bulk to the surface of TiO₂, which resulted in the increase of lattice oxygen vacancy and the decrease of activity.

Key Words: Gold; Doping; Oxidation state; Anatase TiO₂; Methyl orange; Photocatalysis

TiO₂ 光催化剂是一种非常有发展前途的废水污染治理材料^[1], 但由于光催化反应速率低, 限制了其在工业中的实际应用, 因此如何有效地提高 TiO₂ 光催化反应速率是目前重点要解决的问题. 贵金属

Received: September 13, 2007; Revised: December 3, 2007; Published on Web: January 15, 2008.

* Corresponding author. Email: yfchen@zjut.edu.cn; Tel: +86571-88320622.

国家自然科学基金(20443008)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

(Pt, Ru, Au)掺杂^[2-5]被认为是提高TiO₂光催化反应性能较为有效的方法之一,尤其是当Au纳米粒子被发现在催化燃烧^[6,7]、选择性氧化^[8,9]反应中具有高的低温催化活性后,Au掺杂改性TiO₂光催化性能的研究便受到越来越多的关注^[10-15].

研究发现^[12,13],Au掺杂引入的杂质能级可以加快TiO₂上光生电子和空穴的传输速率,减少电子-空穴复合,提高光催化效率.Subramanian等^[14]认为在光催化反应过程中,Au在TiO₂表面同样存在尺寸效应,3 nm左右的Au纳米颗粒尺寸对TiO₂的平均Fermi能级影响最大.文献^[15,16]认为,Au掺杂虽然增强了样品对可见光的吸收,但却使样品在紫外光下的光催化性能变差.同样掺杂Au的化学价态也是一个关键因素,Au³⁺/Au⁰比例变化,既可使Au变为一个光催化活性位,也可使Au变为电子和空穴的复合中心^[19].因此考察Au掺杂方式和光催化性能的关系是有必要的.

本文利用超临界乙醇干燥技术制得具有高结构稳定性的单一锐钛矿晶相TiO₂,并采用沉积-沉淀(DP)和共沉淀(CP)法制备了不同Au掺杂方式的锐钛矿TiO₂,用XRD、Raman、XPS和TEM对Au掺杂形态进行了表征,讨论了Au掺杂方式对锐钛矿TiO₂光催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

商业光催化剂TiO₂(商品名Degussa-P25,德国Degussa公司),上海海逸科贸有限公司;氯金酸(分析纯),贵阳贵金属研究所;TiCl₄(化学纯),上海美兴化工有限公司;氨水(分析纯,25%),杭州长征化学试剂有限公司.

1.2 Au掺杂TiO₂催化剂制备

共沉淀法(CP)制备0.2%(原子分数)Au掺杂的TiO₂.取150 mL去离子水,按掺杂量溶解一定量的氯金酸溶液(20 g·L⁻¹),取5 mL TiCl₄滴加到此溶液中,并激烈搅拌,得到氯金酸和TiCl₄混合水解溶液.然后滴加混合水解溶液到250 mL质量分数为2.5%的氨水溶液中,并激烈搅拌,以上过程均在冰水浴下进行.得到的悬浮液搅拌1 h,老化10 h,过滤得到水凝胶,用去离子水洗涤凝胶,直到无氯离子存在.然后用乙醇洗涤置换,得到醇凝胶.取100 mL乙醇和醇凝胶混合,搅拌均匀,放入高压釜,超临界乙醇干燥(270 °C, 8 MPa)1 h,再在不同温度下

焙烧5 h,所得样品记为Au-TiO₂-T,T表示催化剂焙烧温度,分别为500、650和800 °C.

沉积-沉淀法(DP)制备0.2%(原子分数)Au掺杂的TiO₂.在50 mL去离子水中加入一定量氯金酸溶液(20 g·L⁻¹),搅拌,滴加0.3%(w)的氨水,调节pH至9.0,然后加入纯TiO₂载体(载体为CP法制备,超临界干燥,并在800 °C焙烧的TiO₂-800,具体制备方法详见文献^[17]),滴加0.3%(w)的氨水,重新调节pH至9.0,搅拌5 h,室温下老化10 h,过滤,用去离子水洗涤至无氯离子存在.经110 °C干燥10 h后,在不同温度下,空气或氢气气氛保护下焙烧5 h,所得样品记为Au/TiO₂-T或Au/TiO₂-H₂-T,T表示催化剂焙烧温度,分别为110、300和500 °C.

1.3 光催化活性测试

光催化降解甲基橙装置包括一个150 mL圆柱形石英管反应器,500 W高压汞灯(波长集中在365 nm).汞灯与反应器平行放置,距离14 cm.催化剂200 mg加入到100 mL甲基橙水溶液(20 mg·L⁻¹)中形成悬浮液,悬浮液超声处理20 min,然后在紫外灯照射下进行光催化反应,经过一定的时间,从反应管内取样在722分光光度计上定量分析甲基橙浓度,计算转化率.

1.4 催化剂表征

样品的晶相结构在ARL SCINTAG X TRA型X射线衍射仪(Ni滤波,CuK辐射源)上测定,管电压为45 kV,管电流为40 mA,扫描范围2 θ =10°-80°,步长为0.04(°)·s⁻¹;Raman光谱在Jobin-Yvon LABRAM HR UV800型显微共焦拉曼光谱仪上测定,He-Ne激光器波长632.8 nm,17 MW,光栅为600 lines·mm⁻¹,共焦孔径150 μ m,50倍长焦距物镜;样品的形貌和尺寸在透射电子显微镜(JEOL JEM-200CX,160 kV)上测定;X射线光电子能谱(XPS)采用美国PHI公司的PHI5300型测试仪分析,激发源为Mg靶,功率250 W,电压13 kV,以沾污炭C 1s 284.6 eV作为能量参考,消除物理因素引起的物理位移.

2 结果与讨论

2.1 样品晶相结构分析

图1分别给出了DP和CP法制备的Au掺杂TiO₂样品的XRD图.由图可知,样品均显示为单一的锐钛矿晶相(2 θ =25.4°特征峰),即使是800 °C焙烧,Au-TiO₂样品同样保持了完善的锐钛矿晶相(见

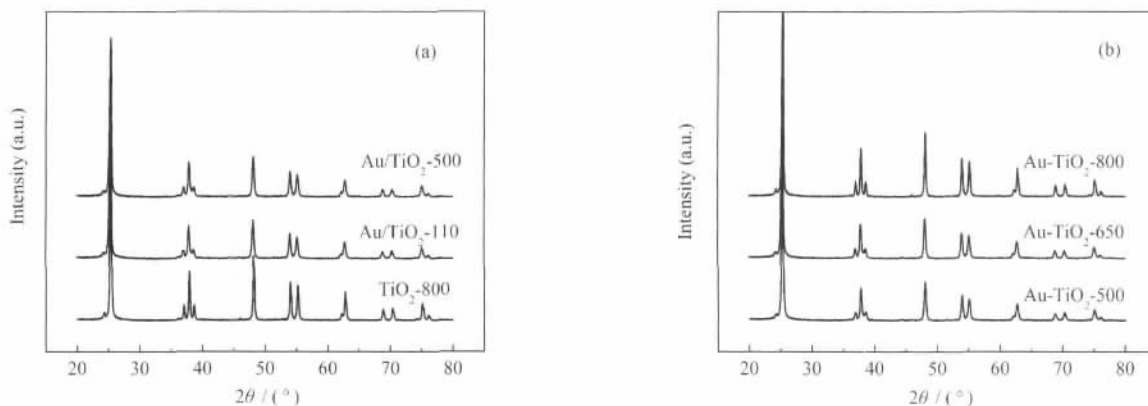


图 1 DP(a)和 CP(b)法制备的 Au 掺杂 TiO_2 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the samples prepared by DP and CP

DP: deposition-precipitation; CP: coprecipitation

图 1b). 根据文献[18,19]报道,用溶胶-凝胶法和共沉淀法,采用普通干燥(非超临界干燥)技术制备的 TiO_2 样品在 500 以上处理后便会造成结构坍塌和金红石晶相出现,这主要是因为当样品在空气中干燥和焙烧时,内外层不同的表面张力往往会导致颗粒尺寸分布不均匀,小的纳米晶由于大部分原子聚集在表面,表面具有较高的自由能,表面原子容易在热处理当中扩散,从而发生转晶和颗粒尺寸增加.而我们所采用的超临界乙醇干燥方法消除了气-液界面,在不受表面张力的影响下纳米颗粒之间的乙醇溶剂被移去.所得到的样品具有更大和规整的尺寸形貌,更小的表面张力和完善的晶面,从

而在热处理中表面原子不易扩散、扭曲和增大,提高了样品的抗转晶能力和阻止颗粒增大的能力.

2.2 TEM 表征

图 2 为不同焙烧温度所得样品 $\text{Au-TiO}_2\text{-T}$ (CP 法, $T=500, 800$) 和 $\text{Au/TiO}_2\text{-T}$ (DP 法, $T=110, 500$) 的 TEM 图.可以看出,CP 法制备的 $\text{Au-TiO}_2\text{-500}$ 样品(图 2a)与纯 $\text{TiO}_2\text{-500}$ ^[17]相似,有着清晰的方形结构,颗粒尺寸为 40-50 nm, TiO_2 表面没有 Au 纳米颗粒存在,这可能是样品中 Au 大部分存在于 TiO_2 体相,也可能是 Au 高度分散在 TiO_2 表面.而当焙烧温度上升到 800 (图 2b)时, TiO_2 平均颗粒尺寸增加,达到 80-100 nm,并且样品表面出现了

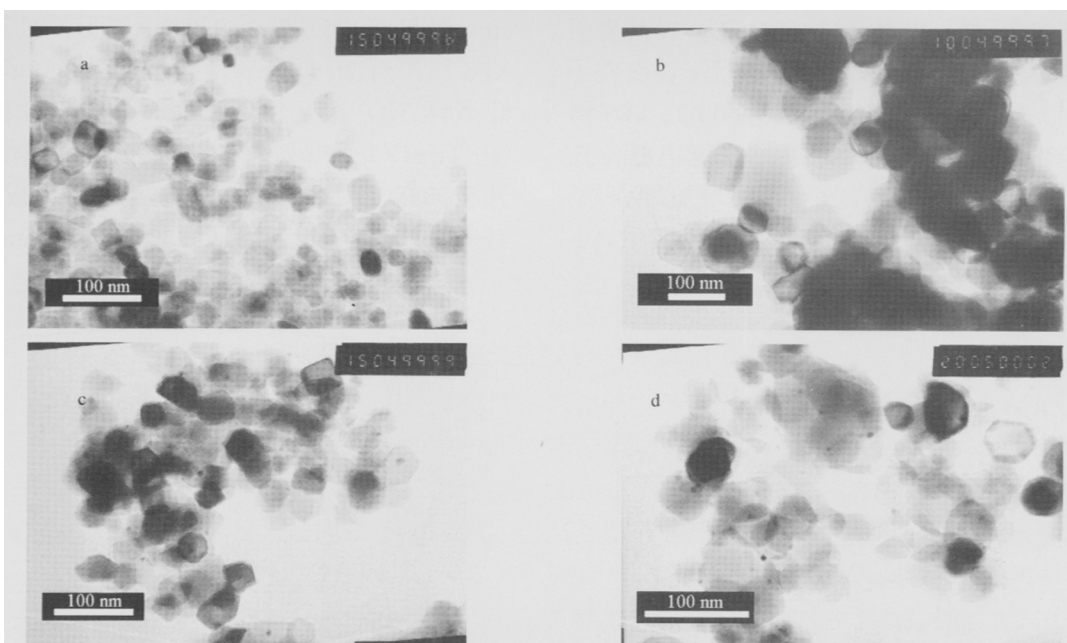


图 2 不同温度焙烧所得样品的 TEM 图

Fig.2 TEM images of samples treated at different temperatures

(a) $\text{Au-TiO}_2\text{-500}$; (b) $\text{Au-TiO}_2\text{-800}$; (c) $\text{Au/TiO}_2\text{-110}$; (d) $\text{Au/TiO}_2\text{-500}$

1-2 nm 的 Au 粒子, 这可能是表面 Au 粒子烧结和体相 Au 向表面聚集的结果. 与纯的 $\text{TiO}_2\text{-800}$ ^[19] 比较, $\text{Au-TiO}_2\text{-800}$ 样品烧结程度更大, 说明 Au 掺杂对热处理过程中 TiO_2 颗粒增大有一定的贡献.

从 DP 法制备的 Au/TiO_2 样品 TEM 图中可知 (见图 2c, 2d), 在 110 °C 干燥后, 表面存在一些 5-10 nm 的 Au 粒子, 随着焙烧温度升高到 500 °C, 表面 Au 粒子没有明显增大 (仍然集中在 5-10 nm), 但 Au 的颗粒明显增多.

2.3 XPS 表征

根据文献 [20] 可知, Au 、 Au_2O_3 与 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 的 XPS 光谱中, $\text{Au } 4f_{7/2}$ 的结合能分别为 83.9、86.3 和 87.7 eV; $\text{Au } 4f_{5/2}$ 的结合能分别为 87.7、89.6 和 91.4 eV. 图 3 给出了样品的 XPS 谱图, 可以看出, 不管是 CP 法还是 DP 法制备的样品, 随着焙烧温度升高, $\text{Au } 4f_{7/2}$ 、 $4f_{5/2}$ 的结合能均向低结合能移动, 表明高价态 Au 热处理后易被还原成低价态 Au. Park 等^[20] 对不同焙烧温度的 $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ 、 Au/TiO_2 采用 XPS 和 XAFS 研究时发现, 当催化剂的焙烧温度低于 400 °C 时, Au 以 Au^0 和 Au^{3+} 两种形态存在; 当焙烧温度高于 400 °C 时, Au 以 Au^0 形态存在. 目前, 文献普遍认为^[20-24], 氧化物负载 Au 催化剂在焙烧温度低于 400 °C 时, 存在 Au^{3+} 与 Au^0 两种形态.

从 $\text{Au/TiO}_2\text{-110}$ 和 $\text{Au/TiO}_2\text{-500}$ 样品的 XPS 谱可以发现, 用 DP 法制备的样品比 CP 法在 TiO_2 表面具有更多金颗粒, 尤其是 $\text{Au/TiO}_2\text{-110}$ 样品表面存在大量的离子 Au^{3+} , 经 500 °C 焙烧后, 表面离子 Au^{3+} 被还原为金属 Au^0 . 与 $\text{Au-TiO}_2\text{-500}$ 的 XPS 谱比较, $\text{Au-TiO}_2\text{-800}$ 样品除 $\text{Au } 4f$ 结合能向低位迁移外, 其 XPS 给出的 Au/Ti 比也明显增加, 说明了表面 Au 含量增加. 据此我们认为 TEM 图中 Au-

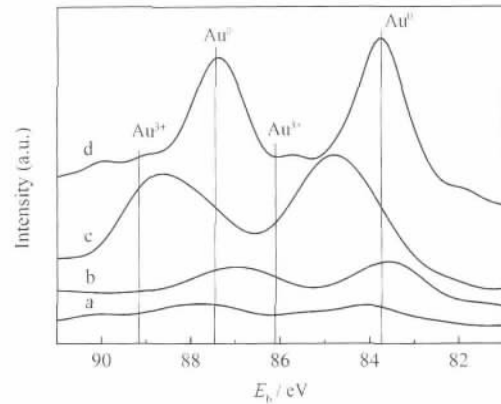


图 3 样品的 XPS 谱(Au 4f)

Fig.3 XPS spectra (Au 4f) of samples

(a) $\text{Au-TiO}_2\text{-500}$; (b) $\text{Au-TiO}_2\text{-800}$; (c) $\text{Au/TiO}_2\text{-110}$; (d) $\text{Au/TiO}_2\text{-500}$

$\text{TiO}_2\text{-800}$ 表面出现 1-2 nm 金颗粒, 是由于体相金在高温下向表面聚集的结果.

2.4 Raman 光谱表征

据文献 [25] 报道, 单一的纳米锐钛矿相 TiO_2 有 6 个基本 Raman 振动模, 在 130、396、512 和 636 cm^{-1} 附近出现特征峰. 从图 4 样品的 Raman 光谱可以看出, 各样品均具有锐钛矿 TiO_2 特征 Raman 谱峰, 这与 XRD 结果一致.

Au/TiO_2 样品 Raman 谱峰 (图 4(a)) 可见, 各样品在 130 cm^{-1} 的特征峰发生明显变化, 此处 Raman 峰为锐钛矿中 E_g 对称类型的 O—Ti—O 变角振动峰^[25], 通常强度最大且呈锐峰. 而 $\text{Au/TiO}_2\text{-110}$ 样品在 130 cm^{-1} 处没有出现尖锐的谱峰, 峰形严重宽化. 据 XPS 结果可知, 样品表面存在的大量 Au^{3+} 会与活性载体 TiO_2 相互作用形成 Au—O—Ti 键, 使得 O—Ti—O 变角振动峰减弱和弥散. 而当焙烧温度升至 500 °C 时, 表面 Au^{3+} 发生还原生成 Au^0 , 使 Ti—O—Ti 数量重新增加, 130 cm^{-1} 处 Raman 谱峰

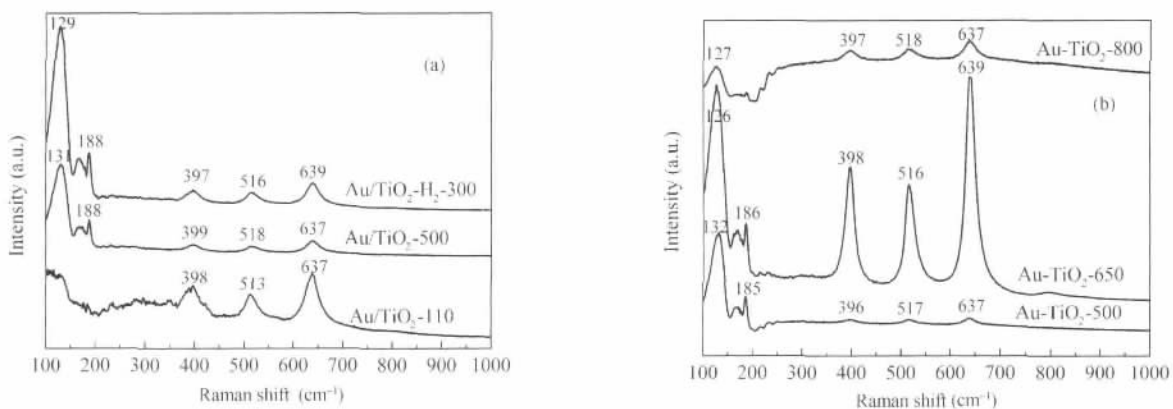


图 4 DP(a)和 CP(b)法制备样品的 Raman 光谱

Fig.4 Raman Spectra of the samples prepared by DP (a) and CP (b)

表 1 样品光催化降解甲基橙一级反应速率数据
Table 1 Photocatalytic activities of the samples for the photodegradation of methyl orange

Sample	k/(min ⁻¹ ·g ⁻¹)	Initial reaction rate (μmol·L ⁻¹ ·min ⁻¹ ·g ⁻¹)	Surface area (m ² ·g ⁻¹)	Initial area rate (μmol·L ⁻¹ ·min ⁻¹ ·m ⁻²)	Lattice parameters (nm)	
					a	b
Au-TiO ₂ -500	0.1077	6.57	49	0.1341	0.37870, 0.95134	
Au-TiO ₂ -650	0.1671	10.19	36	0.2831	0.37854, 0.95126	
Au-TiO ₂ -800	0.0493	3.007	15	0.2001	0.37862, 0.95129	
Au/TiO ₂ -110	0.6160	37.58	21	1.790	-	
Au/TiO ₂ -500	0.4931	30.08	19	1.573	-	
Au/TiO ₂ -H ₂ -300	0.3319	20.25	20	1.013	-	
Degussa-P25	0.1483	9.046	51	0.1774	-	
TiO ₂ -800	0.1926	11.75	18	0.6528	0.37832, 0.95090	

k: first-order rate constant

重新增强. 尤其是在氢气气氛中 300 处理后, 在 130 cm⁻¹ 处 O—Ti—O 变角振动峰变得更强.

CP 法制备的 Au-TiO₂ 样品焙烧温度在 650 时特征锐钛矿 Raman 谱峰最强(图 4(b)), 这表明在此温度下焙烧, 样品锐钛矿结构最为有序. 而当焙烧温度达到 800 时, Raman 谱峰又急剧减弱, 特征峰明显宽化. 由 TEM 和 XPS 表征可知, 体相晶格内的 Au 在热处理过程易被还原并向表面迁移聚集. 从 XRD 计算的晶胞参数的数据看(见表 1), Au-TiO₂ 样品在 650 焙烧时, 其 a 和 c 值最小(分别 0.37854 和 0.95126 nm), 晶胞结构相对最为完善. 这进一步说明了体相 Au 还原和迁移会导致晶格缺陷位增加, 破坏 TiO₂ 的晶体结构的完整性.

2.5 光催化活性

图 5 和表 1 给出了在紫外光照射条件下各样品的光催化降解甲基橙活性, 并以商用光催化剂

Degussa-P25 为催化活性基准. 可以看出, DP 法制备的 Au/TiO₂ 显著提高了 TiO₂ 光催化活性, Au/TiO₂-110 一级反应速率常数达到 0.6160 min⁻¹·g⁻¹, 比纯 TiO₂(0.1926 min⁻¹·g⁻¹) 提高了 3.2 倍, 比同样条件下商业 P25 样品(0.1483 min⁻¹·g⁻¹) 提高了 4.1 倍. 光催化活性得到如此大的提高, 是因为 Au³⁺ 更易捕获光生电子, 一方面使电子和空穴得到有效分离, 另一方面 Au³⁺ 促进了催化剂表面羟基自由基的产生, 加快了降解反应速率. 而当 Au/TiO₂ 样品处理温度升高到 500 时, 光催化活性开始下降(反应速率常数为 0.4931 min⁻¹·g⁻¹), 当样品在 H₂ 气氛保护下 300 处理后, 样品光催化降解速率常数进一步减少到 0.3319 min⁻¹·g⁻¹. 由 XPS 和 Raman 谱图可知, Au/TiO₂ 在热处理过程中, Au³⁺ 会随着温度升高而还原, 尤其在 H₂ 气氛中, 其还原程度会更大. 关联 Au³⁺ 的还原度和光催化活性可发现, 表面存在的

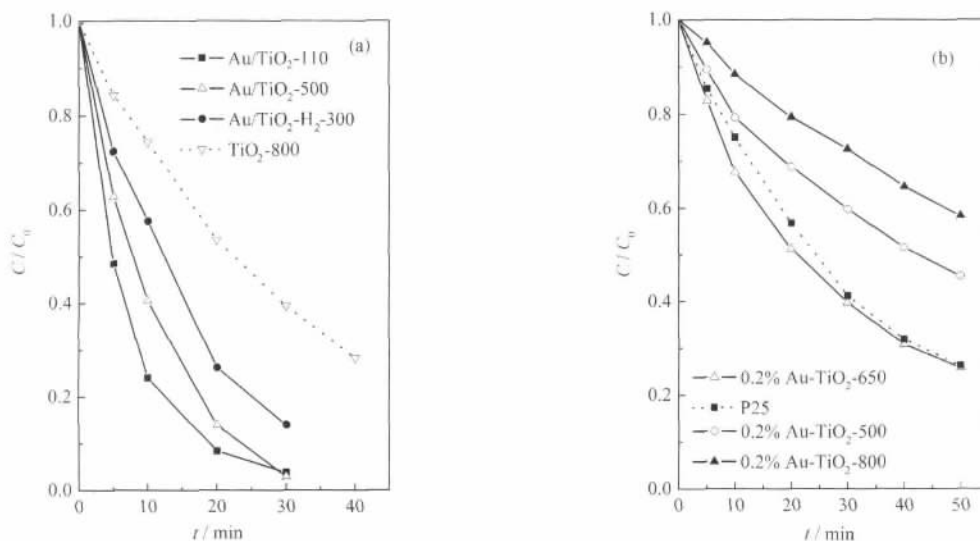


图 5 甲基橙浓度随光催化时间的变化曲线

Fig5 Time courses of the photocatalytic degradation of methyl orange

(a) deposition-precipitation preparation; (b) coprecipitation preparation;

P25: commercial TiO₂ from Degussa Company; C₀: initial methyl orange concentration (20 mg·L⁻¹)

适量 Au³⁺能更有效地促进 TiO₂ 光催化反应的进行.

CP法掺杂 Au 并不能有效地提高 TiO₂ 的光催化活性. 随着焙烧温度的升高, Au-TiO₂ 晶化程度提高, 光催化活性也相应增加, 在 650 °C 时活性达到最大, 其一级反应速率常数 (0.1671 min⁻¹·g⁻¹)与商用光催化剂 Degussa-P25(0.1483 min⁻¹·g⁻¹)相当. 而当焙烧温度升高到 800 °C, 样品一级反应速率常数只有 0.0493 min⁻¹·g⁻¹, 光催化活性下降了 3.4 倍. 根据前面的 XRD、XPS 和 Raman 光谱表征可知, 样品在高温热处理中, 体相 Au³⁺被还原并向表面迁移, 导致 TiO₂ 锐钛矿晶格氧空位和缺陷位增加, 而这些缺陷位的存在, 为光生电子和空穴提供了复合中心, 从而导致催化剂活性下降.

3 结 论

结合超临界乙醇干燥技术, 采用沉积-沉淀(DP)和共沉淀(CP)法分别制备了具有单一锐钛矿晶相的 Au/TiO₂ 和 Au-TiO₂ 光催化剂. 发现用 DP法在锐钛矿 TiO₂ 表面掺杂 Au³⁺能更有效地促进光催化降解甲基橙反应, Au/TiO₂-110 样品光催化反应速率比商业 Degussa-P25 光催化剂提高了 4.1 倍; 而用 CP法在锐钛矿 TiO₂ 体相和表面同时掺杂 Au, 易导致晶格氧空位和缺陷位增加, 这些缺陷位的存在, 为光生电子和空穴提供了复合中心, 使光催化活性下降.

References

- Luan, Y.; Fu, P. F.; Dai, X. G.; Du, Z. W. Progress in Chemistry, 2004, 16(5): 738 [栾 勇, 傅平丰, 戴学刚, 杜竹玮. 化学进展, 2004, 16(5): 738]
- Li, F. B.; Li, X. Z. Chemphere, 2002, 48: 1103
- Yang, J. W.; Wang, X. X.; Dai, W. X.; Li, D. Z.; Fu, X. Z. Acta Phys.-Chim. Sn., 2006, 22(1): 92 [杨俊伟, 王绪绪, 戴文新, 李旦振, 付贤智. 物理化学学报, 2006, 22(1): 92]
- Wang, J. G.; Li, X. J.; Zheng, S. J.; He, M. X.; Xu, W. Acta Chimica Snica, 2005, 63(7): 597 [王俊刚, 李新军, 郑少健, 何明兴, 徐 伟. 化学学报, 2005, 63(7): 597]
- Feng, C. B.; Du, Z. P.; Zhao, Y. H.; Tai, X. M.; Li, Q. X. Acta Phys.-Chim. Sn., 2006, 22(8): 953 [冯春波, 杜志平, 赵永红, 台秀梅, 李秋小. 物理化学学报, 2006, 22(8): 953]
- Haruta, M. Catal. Tech., 2002, 6(3): 102
- Chen, M. S.; Goodman, D. W. Science, 2004, 306(5694): 252
- Hughes, M. D.; Xu, Y. J.; Jenkins, P.; McMorn, P.; Landon, P.; Enache, D. I.; Carley, A. F.; Attard, G. A.; Hutchings, G. J.; King, F.; Stitt, E. H.; Johnston, P.; Griffin, K.; Kiely, C. J. Nature, 2005, 437(7062): 1132
- Abad, A.; Concepcion, P.; Corma, A.; Garcia, H. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44(26): 4066
- Liu, X. H.; Fu, Y. B.; Xie, Y.; Deng, Y.; Zhong, Z. J.; Liang, X. Chin. J. Catal., 2006, 27(6): 532 [刘秀华, 傅依备, 谢 云, 邓 义, 钟志京, 梁 霞. 催化学报, 2006, 27(6): 532]
- Orlov, A.; Chan, M. S.; Jefferson, D. A.; Zhou, D.; Lynch, R. J.; Lambert, R. M. Environmental Technology, 2006, 27(7): 747
- Bamwenda, G. R.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Haruta, M. J. Photochem. Photobio. A: Chem., 1995, 89: 177
- Dawson, A.; Kamat, P. V. J. Phys. Chem. B, 2001, 105(5): 960
- Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(15): 4943
- Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. Langmuir, 2003, 19(2): 469
- Zang, L.; Macyk, W.; Lang, C.; Maier, W. F.; Antonius, C.; Meissner, D.; Kisch, H. Chem. Eur. J., 2000, 6: 379
- Wang, H.; Wu, Y.; Xu, B. Q. Appl. Catal. B: Environmental, 2005, 59(3-4): 139
- Pal, B.; Hata, T.; Goto, K.; Nogami, G. J. Mol. Catal. A: Chem., 2001, 169(1-2): 147
- Wang, H. Ph. D. Dissertation. Beijing: Tsinghua University, 2005 [王 海. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2005]
- Park, E. D.; Lee, J. S. J. Catal., 1999, 186: 1
- Bond, G. C.; Thompson, D. T. Catal. Rev. Sci. Eng., 1999, 41: 319
- Guzman, J.; Gates, B. C. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 2242
- Zhang, X.; Wang, H.; Xu, B. Q. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 9678
- Zhang, X.; Shi, H.; Xu, B. Q. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44: 7132
- Ma, W.; Lu, Z.; Zhang, M. Appl. Phys. A: Material Science and Processing, 1998, 66(6): 621