

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201112231

www.whxb.pku.edu.cn

Fe、N 共掺杂 TiO₂ 纳米管阵列的制备及可见光光催化活性

吴 奇 苏钰丰 孙 岚* 王梦晔 王莹莹 林昌健

(厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用电化学阳极氧化法结合浸渍和退火后处理制备了 Fe 和 N 共掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列光催化剂, 并用场发射扫描电镜(FESEM)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)仪对其进行了表征. 结果表明, Fe、N 共掺杂对 TiO₂ 纳米管阵列的形貌和结构没有明显影响, Fe 和 N 均掺入了 TiO₂ 晶格. 紫外-可见(UV-Vis)漫反射光谱显示 Fe 和 N 共掺杂 TiO₂ 纳米管阵列的吸收带边较纯 TiO₂ 纳米管阵列和单一掺杂 TiO₂ 纳米管阵列红移, 可见光吸收增强. 以可见光催化降解罗丹明 B(RhB)考察了材料的光催化活性, Fe 和 N 共掺杂 TiO₂ 纳米管阵列对 RhB 的降解速率较纯 TiO₂ 纳米管阵列和单一掺杂 TiO₂ 纳米管阵列明显提高, 证明了 Fe、N 共掺杂产生的协同效应提高了 TiO₂ 纳米管阵列在可见光照射下的光催化活性.

关键词: Fe 和 N; 共掺杂; TiO₂ 纳米管阵列; 罗丹明 B; 可见光

中图分类号: O644

Preparation and Visible Light Photocatalytic Activity of Fe-N Codoped TiO₂ Nanotube Arrays

WU Qi SU Yu-Feng SUN Lan* WANG Meng-Ye WANG Ying-Ying LIN Chang-Jian

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Fe-N codoped TiO₂ nanotube arrays were fabricated by anodization of Ti, followed by wet immersion and annealing post-treatment. The doped TiO₂ nanotube array photocatalysts were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Auger electron spectroscopy (AES). The results indicated that Fe and N dopants had almost no effect on the morphology and structure of TiO₂ nanotube arrays, and that Fe and N were doped into the TiO₂ lattice. UV-Vis diffuse reflectance spectra showed that the absorption band edge of Fe-N codoped TiO₂ nanotube arrays exhibited a red shift compared with that of pure TiO₂ nanotube arrays and Fe- or N-doped TiO₂ nanotube arrays. The photocatalytic activity of Fe-N codoped TiO₂ nanotube arrays was evaluated by their ability to degrade rhodamine B under visible light irradiation. The degradation rate of rhodamine B over Fe-N codoped TiO₂ nanotube arrays was obviously higher than that over pure TiO₂ nanotube arrays and Fe- or N-doped TiO₂ nanotube arrays, which is attributed to the synergistic effect of the Fe and N codopants.

Key Words: Fe and N; Codoping; TiO₂ nanotube array; Rhodamine B; Visible light

Received: November 14, 2011; Revised: December 15, 2011; Published on Web: December 23, 2011.

*Corresponding author. Email: sunlan@xmu.edu.cn; Tel: +86-10-2184655.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51072170, 21021002), Natural Science Foundation of Fujian Province, China (2011J01057), and National Foundation for Fostering Talents of Basic Science, China (J1030415).

国家自然科学基金(51072170, 21021002), 福建省自然科学基金(2011J01057)和国家基础科学人才培养基金(J1030415)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

电化学阳极氧化法制得的高度有序的二氧化钛(TiO_2)纳米管阵列膜除了具有传统 TiO_2 的催化活性高、价廉、耐腐蚀性强以及无污染¹等一系列优点外,还具有比表面积大、光生电子传导速率快、易施加偏压,介电性能优良等特点,²近年来已成为国内外竞相研究的热点之一.然而,由于其和传统的 TiO_2 一样带隙较宽($E_g=3.2\text{ eV}$),只能吸收波长小于 387.5 nm 的紫外光,而这部分紫外光($\lambda<400\text{ nm}$)仅约占太阳光的4%,在太阳光谱中占绝大多数的可见光部分未得到有效利用,从而限制了其实际应用.因此,开发可见光响应型 TiO_2 纳米管阵列光催化剂成为目前光催化领域科学家所面临的一个重要挑战.已有的研究发现,对 TiO_2 纳米管阵列进行适当的掺杂或表面改性如非金属离子掺杂、³⁻⁶金属离子掺杂、^{7,8}贵金属修饰、^{2,9}半导体复合^{10,11}和染料敏化¹²⁻¹⁴等可以增强 TiO_2 纳米管阵列对可见光的吸收,有效地抑制光生电子和空穴的复合,从而提高其可见光光催化活性.在用于对 TiO_2 进行改性的非金属元素中,N由于具有和O相似的尺寸,能形成亚稳的深能级受主(Ax)中心以及较小的电离能而被认为是最有效的掺杂剂.¹⁵近年来,一些非金属共掺杂 TiO_2 纳米管阵列的研究工作^{16,17}证实了非金属共掺杂产生的二元协同效应可以提高 TiO_2 纳米管阵列的可见光光催化活性,其对有机污染物的可见光催化效率优于单一掺杂.然而,对 TiO_2 纳米管阵列进行阴阳离子共掺杂鲜有报道.众所周知,对 TiO_2 进行金属离子掺杂可在其晶格中引入新电荷、形成缺陷或改变晶格类型,从而改变 TiO_2 的能带结构,最终改变 TiO_2 的光催化活性. Fe^{3+} 具有半充满 d 电子构型,且离子半径与 Ti^{4+} 相近,是理想的掺杂金属之一.通过在阳极氧化的电解液中加入 Fe^{3+} 已经成功制得了Fe掺杂 TiO_2 纳米管阵列.⁸ Isimjan等¹⁸在含有 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的乙二醇溶液中采用一步阳极氧化的方法成功制得了Fe、C、N共掺杂的 TiO_2 纳米管阵列,有效地提高了 TiO_2 纳米管阵列对可见光的响应.有研究表明,采用不同离子共掺杂,¹⁹如阴、阳离子共掺杂²⁰⁻²²等方法不仅可以增大 TiO_2 光催化剂的光吸收范围,而且能够有效地提高其光催化活性.

本工作采用电化学阳极氧化法结合浸渍和退火后处理在纯Ti表面制备Fe和N(Fe-N)共掺杂的 TiO_2 纳米管阵列光催化剂,分析掺杂离子在阵列膜层内的分布.以罗丹明B为目标污染物,考察Fe和

N共掺杂 TiO_2 纳米管阵列的可见光光催化活性,并与纯 TiO_2 纳米管阵列和单一掺杂 TiO_2 纳米管阵列的光催化活性进行对比.

2 实验部分

2.1 实验材料和试剂

工业纯Ti板(纯度 $>99\%$)由福建冶金工业研究所提供.所用试剂HF(40%,质量分数,下同)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (25%–28%)和罗丹明B(RhB)均为分析纯,且均为国药集团化学试剂有限公司生产.

2.2 Fe、N共掺杂 TiO_2 纳米管阵列的制备

将工业级纯Ti板用水磨砂纸逐级打磨至表面无明显划痕,然后依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗.在室温下,Ti板为阳极,铂片为阴极,分别以0.5%(质量分数)HF水溶液和含有 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的0.5% HF水溶液为电解液,在10 V电压下阳极氧化30 min,然后用大量去离子水冲洗样品表面,自然干燥.将样品置于马弗炉中 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温热处理2 h,分别制得纯 TiO_2 纳米管阵列(TiO_2NTs)和Fe掺杂 TiO_2 纳米管阵列(Fe- TiO_2NTs).将上述Fe掺杂 TiO_2 纳米管阵列样品在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液中浸泡10 h,取出后立即放入马弗炉中在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温热处理2 h,制得Fe-N共掺杂 TiO_2 纳米管阵列(Fe-N- TiO_2NTs).为了进行对比,将纯 TiO_2 纳米管阵列在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液中浸泡10 h,取出后在马弗炉中 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温热处理2 h,制得N掺杂 TiO_2 纳米管阵列(N- TiO_2NTs).

2.3 Fe、N共掺杂 TiO_2 纳米管阵列的表征

采用日本日立公司S4800场发射扫描电子电镜(FESEM)观察样品的表面形貌并测试膜层厚度.采用荷兰Philips公司Panalytical X'pert转靶X射线衍射(XRD)仪测试样品的晶体结构.测试参数为:Cu K_α 靶, λ 为 0.15406 nm ,工作电流30 mA,工作电压40 kV,狭缝系统为1 DS-1 SS-0.15 mm RS,以石墨单色器滤波.采用英国VG公司Physical Electronics Quantum 2000 Scanning Esca Microprob光电子能谱仪测定样品的X射线光电子能谱(XPS).Al靶 K_α 射线,结合能以C 1s (284.8 eV)为基准.采用美国Varian公司Cary 5000型紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)分光光度计表征样品的光吸收特性.采用美国Perkin-Elmer公司生产的PHI 660俄歇电子能谱(AES)仪检测阵列膜层内的组分及含量.

2.4 TiO_2 纳米管阵列可见光光催化活性测试

光催化实验是在自制的石英双层夹套反应装置中进行,内层装有罗丹明B (RhB)溶液,外层持续通过冷却水,反应体系的温度控制在 30 °C. 采用 500 W 卤钨灯作为光源. 具体过程为: 将 TiO₂纳米管阵列样品(10 mm×10 mm)放入 30 mL、5 mg·L⁻¹ RhB 水溶液中浸泡 30 min,并持续通入纯净空气,使样品与 RhB 溶液之间达到吸脱附平衡. 样品表面距离光源 10 cm,样品与光源之间加一滤光片,用以滤去波长 $\lambda < 420$ nm 的光. 光照的同时开始计时,应用日本岛津公司生产的 UV-2100 型紫外-可见分光光度计在 $\lambda = 558$ nm 处测定光催化过程中 RhB 的吸光度变化,以此计算 RhB 的残余浓度. 根据一级动力学公式 $\ln(C_0/C) = kt$ (其中 C_0 , C 分别为起始和光照 t 时间后溶液的浓度),线性拟合实验数据可求出光催化降解的表观反应速度常数 k ,用以判断和比较催化剂的光催化活性.

3 结果与讨论

3.1 SEM和XRD分析

图 1 为 TiO₂纳米管阵列和分别经过掺 Fe、N 以及 Fe-N 共掺杂改性后的 TiO₂纳米管阵列的 SEM 图,图 1(a)中的插图 of TiO₂纳米管阵列的侧面 SEM 图. 从图 1(a)可以看出, TiO₂膜层表面呈规则的纳米管阵列排布,纳米管直径为 40–60 nm,膜层厚度约为 400 nm. 比较图 1(a)与(b)、(c)、(d)可以看出,掺杂后的 TiO₂纳米管阵列的形貌结构没有明显变化,只是纳米管阵列表面的粗糙程度较未掺杂的 TiO₂纳

米管阵列有所增加.

图 2 为 TiO₂纳米管阵列和分别经过掺 Fe、N 以及 Fe-N 共掺杂改性后的 TiO₂纳米管阵列的 XRD 图. 图中所有谱线在 25.3°和 47.9°处都各有一特征峰,分别为锐钛矿 TiO₂ 的 (101) 和 (200) 衍射峰 (JCPDS No.21-1272),这表明经过 450 °C 热处理后所得到的纳米管阵列膜为锐钛矿相. 与未掺杂的 TiO₂纳米管阵列膜进行比较,发现 N 掺杂对 TiO₂晶体结构影响不大,而经过 Fe 掺杂后, Fe-TiO₂NTs 和 Fe-N-TiO₂NTs 样品中(101)和(200)衍射峰的强度明显减弱,这一结果与已报道的结果⁸一致,是由于 Fe 的掺入抑制了 TiO₂由无定型向锐钛矿相的转变所致.

3.2 XPS和AES分析

图 3(a)为 Fe-N 共掺杂 TiO₂纳米管阵列的 XPS 全谱图. 从图中可以看出,制得的样品中含有 Ti、O、Fe 和 N 元素. 图 3(b, c)分别为 Fe 2*p* 和 N 1*s* 的高分辨 XPS 谱图. 图 3(b)中位于 710.7 和 724.5 eV 的谱峰分别归属于 Fe 2*p*_{3/2} 和 Fe 2*p*_{1/2},表明 Fe 元素是以 Fe³⁺ 的形式²³取代了 TiO₂中部分 Ti⁴⁺进入了 TiO₂晶格中,形成 Ti-O-Fe 网络. 图 3(c)中位于 (402±0.2) eV 附近的谱峰归属于吸附的零价态的 N,²⁴ 位于 (396±0.2) eV 处的 XPS 峰则归属于 β -N (N³⁻),²⁵ 这主要是由于 TiO₂ 纳米管阵列在由无定型转变为锐钛矿型的过程中,部分 N 以取代晶格中氧的形式进入 TiO₂晶格中,形成 N-Ti-O 网络所致. Fe³⁺ 和 N³⁻ 的掺入所形成的 Ti-O-Fe 网络和 N-Ti-O 网络增加了 TiO₂的活性比表面积和表面缺陷,^{26,27} 二者的协同作用有利于拓宽

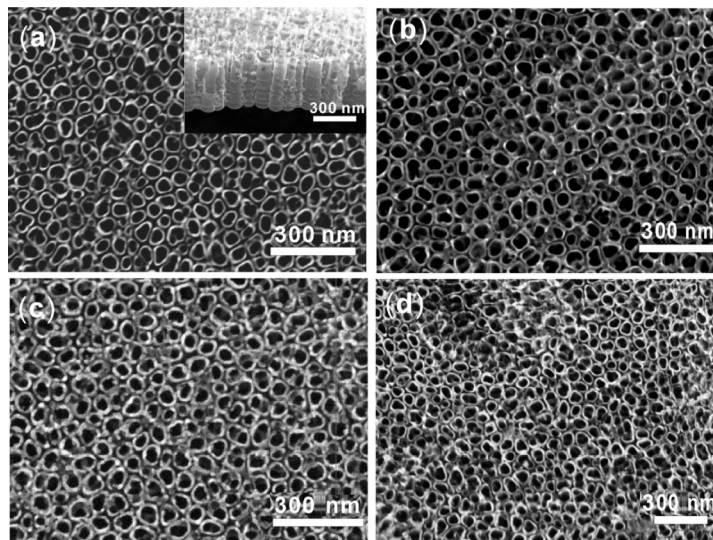


图 1 纳米管阵列的 SEM 图

Fig.1 SEM images of nanotube arrays

NT: nanotube array; (a) pure TiO₂NTs, (b) Fe-TiO₂NTs, (c) N-TiO₂NTs, (d) Fe-N-TiO₂NTs

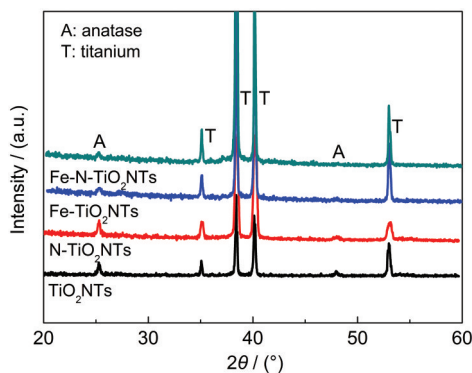


图2 不同样品的XRD图
Fig.2 XRD patterns of different samples

TiO₂的光响应范围和提高材料的光催化活性。²⁸

为了确定掺入膜层的Fe元素和N元素在膜层内由表及里的分布情况,测试了Fe-N共掺杂TiO₂纳米管阵列的AES谱图,如图4所示.膜层中F元素的含量极低,它是在阳极氧化过程中由HF电解液引入的.在样品表面O和Ti的原子数之比大于2:1,随着阵列膜层深度的增加,O和Ti的原子数之比逐渐接近2:1.这主要是由于纳米管阵列表面含有吸附态的O的缘故,膜层越深,吸附态的O越少,O/Ti比值趋于2:1.同时可以看出,膜层中Fe的含量很少而且也由表及里逐渐降低,这表明Fe元素主要存在于纳米管表面和一定深度的膜层内.然而,N元素的含量随着膜层深度的增加,先快速增加而后缓慢增加,并趋于稳定,这表明N元素较均匀地分布在整个TiO₂纳米管阵列膜层中.

3.3 UV-Vis吸收光谱

图5比较了纯TiO₂和Fe掺杂、N掺杂以及Fe-N共掺杂TiO₂纳米管阵列在200–800 nm波长范围内的光吸收.插图为根据公式 $(ah\nu)^2=A(h\nu-E_g)$ (式中, a 为吸收系数, A 为与材料有关的常数, h 为普朗克常数, ν 为光的频率, E_g 为禁带能量)²⁹计算得到的 $(ah\nu)^2-h\nu$ 的关系曲线.可以看出,纯TiO₂纳米

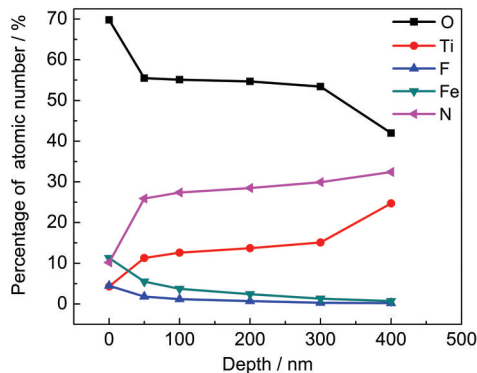


图4 Fe-N共掺杂TiO₂纳米管阵列膜层各种元素的AES图
Fig.4 AES of the different elements in Fe-N codoped TiO₂ nanotube array film

管阵列的主要吸收波长小于380 nm的紫外光,对应于锐钛矿型TiO₂的本征吸收,而其在可见光范围内小的波动峰是由于TiO₂纳米颗粒捕获电荷载流子的吸收叠加造成的.²⁶与TiO₂纳米管阵列的光吸收进行比较,Fe、N掺杂以及Fe-N共掺杂TiO₂纳米管阵列光吸收带边均发生了不同程度的红移,在可见光区的光吸收增强.从 $(ah\nu)^2-h\nu$ 关系图中可以得到TiO₂纳米管阵列、N掺杂、Fe掺杂和Fe-N共掺杂TiO₂纳米管阵列的带隙分别为3.26、3.03、2.93和2.73 eV,即带隙顺序为TiO₂NTs>N-TiO₂NTs>Fe-TiO₂NTs>Fe-N-TiO₂NTs,进一步说明Fe和N成功地掺入了TiO₂晶格,增强了TiO₂纳米管阵列对可见光的响应. Fe掺杂TiO₂纳米管阵列吸收带边红移是由于Fe³⁺的3d轨道上的电子能被可见光激发,电荷在3d轨道与TiO₂的导带或价带之间转移造成440 nm附近的吸收;³⁰而550 nm附近的吸收与Fe³⁺的d-d跃迁(²T_{2g}→²A_{2g}, ²T_{1g})或相互作用的Fe离子之间的电荷转移(Fe³⁺+Fe³⁺→Fe⁴⁺+Fe²⁺)有关.³¹ N掺杂TiO₂纳米管阵列中,N元素2p轨道的电子态会与O元素2p轨道的电子态混合,使TiO₂带隙变窄,光响应红移到可见光区,³²同时N掺杂还会在TiO₂表面形成较稳定

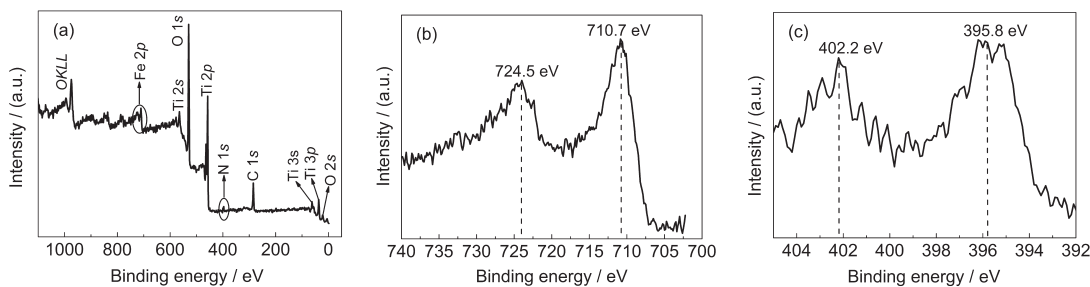


图3 Fe-N共掺杂TiO₂纳米管阵列的XPS谱图
Fig.3 XPS patterns of Fe-N codoped TiO₂ nanotube arrays
(a) XPS survey spectrum; (b) Fe 2p; (c) N 1s

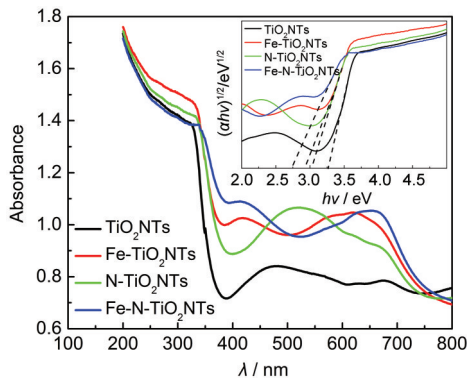


图5 不同样品的紫外-可见吸收光谱
Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of different samples

hv: photo energy; The inset is the estimated band gap by Kubelka-Munk function.

的氧空位,可增强 TiO₂的可见光响应.³³在三种掺杂 TiO₂纳米管阵列中,由于 Fe-N 共掺杂表现出协同作用,因而 Fe-N 共掺杂 TiO₂纳米管阵列的可见光响应最为显著.

3.4 光催化活性

不同掺杂的光催化剂可见光光催化降解 RhB 的 ln(C₀/C)-t 关系图示于图 6. 相应的反应速率常数列于表 1. 由图可以看出, RhB 在可见光照射下存在一定的自降解,单一的 Fe 或 N 掺杂 TiO₂纳米管阵列的光催化活性均高于纯 TiO₂纳米管阵列; Fe-N 共掺杂纳米管阵列的光催化活性最高,其反应速率常数较纯 TiO₂纳米管阵列提高了约 1 倍. 四种催化剂光催化活性的顺序是: TiO₂<Fe-TiO₂<N-TiO₂<Fe-N-TiO₂.

由于可见光下 RhB 可发生光敏化,³⁴因而有一定的自降解. 当以纯 TiO₂纳米管阵列为催化剂时,由于 TiO₂不能被可见光激发,因此 TiO₂纳米管阵列对 RhB 的降解是因 RhB 的光敏化所致. RhB 吸附在 TiO₂纳米管阵列表面的 Ti⁴⁺位上,³⁵在可见光下 RhB

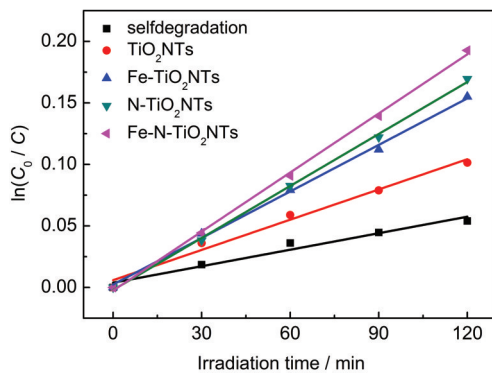


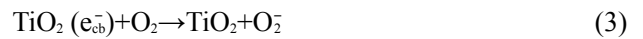
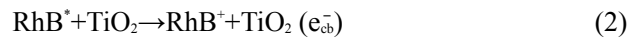
图6 不同样品光催化降解 RhB 的动力学曲线
Fig.6 RhB photodegradation kinetic curves of the different samples

表1 不同样品在可见光照射下降解罗丹明 B 的一级表观速率常数(k)

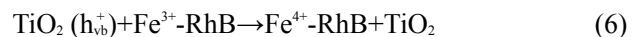
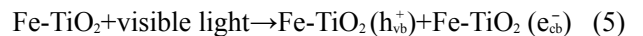
Table 1 First-order apparent rate constants (k) of different samples for RhB photodegradation under visible light irradiation

Sample	10 ³ k/min ⁻¹	Correlation coefficient (R ²)
self-degradation	0.45	0.9878
TiO ₂ NTs	0.82	0.9807
Fe-TiO ₂ NTs	1.26	0.9967
N-TiO ₂ NTs	1.41	0.9984
Fe-N-TiO ₂ NTs	1.60	0.9983

被激发,受激电子注入到 TiO₂导带并被吸附在表面的溶解氧捕获生成超氧自由基 O₂⁻,进而将 RhB 氧化降解. 反应过程如下:



上式中 RhB* 是光照条件下罗丹明 B 生成的活性中间体, e_{cb}⁻表示位于 TiO₂导带上的电子. 当以 Fe 掺杂 TiO₂纳米管阵列为催化剂时,由于 Fe³⁺/Fe⁴⁺能级高于锐钛矿相 TiO₂的价带底,^{36,37} Fe 掺杂 TiO₂能够吸收波长大于 400 nm 的光. 在可见光下, 3d 电子从 Fe³⁺中心被激发到 TiO₂导带,在 Fe³⁺/Fe⁴⁺能级上留下 Fe⁴⁺. 导带上的受激电子还原吸附在表面的溶解氧产生 O₂⁻可降解 RhB,而 Fe⁴⁺能够将溶液中的 OH⁻氧化成羟基自由基 ·OH,从而进一步降解 RhB. 同时,由于 Fe³⁺可以和带有羧酸基的有机物分子形成配位化合物,³⁸因而 RhB 也可以吸附在 Fe-TiO₂表面的 Fe³⁺位上被 Fe⁴⁺氧化成 Fe³⁺.³⁹ 反应过程如下:



其中 h_{vb}⁺表示位于 TiO₂价带上的空穴. 上述反应均抑制了光生载流子的复合,加速了 RhB 的光催化降解. 当以 N 掺杂 TiO₂纳米管阵列为催化剂时, N 取代了 TiO₂晶格中的 O 位而掺入了 TiO₂晶格, N 2p 能级位于 TiO₂的导带之上,其带隙比 TiO₂窄,²² N 的掺入将 TiO₂纳米管阵列光吸收扩展至可见光区,在可见光照射下,电子从 N 2p 被激发到 TiO₂导带,产生导带电子和价带空穴,^{40,41} TiO₂表面的吸附氧捕获电子形成 O₂⁻,而空穴与化学吸附的 OH⁻或 H₂O 反应产生 ·OH, O₂⁻和 ·OH 对有机物分子具有强的氧化和分解能力,促进了 RhB 的光催化降解. 因此可见光下单一掺杂 TiO₂纳米管阵列对 RhB 的降解存在光敏化和

光催化两种效应,因而光催化活性优于纯TiO₂纳米管阵列.对于Fe-N共掺杂TiO₂纳米管阵列,由于Fe掺杂和N掺杂效应的协同作用,加之RhB的光敏化作用共同提高了TiO₂纳米管阵列的光催化活性.

4 结论

采用阳极氧化法先制得Fe掺杂TiO₂纳米管阵列,再通过在NH₃·H₂O溶液中浸渍和随后的热处理制备出Fe-N共掺杂TiO₂纳米管阵列.Fe和N的掺入使TiO₂纳米管阵列的起始带边发生了明显的红移,对可见光的吸收随之增强.可见光降解RhB实验表明,掺杂提高了TiO₂纳米管阵列的光催化效率,Fe-N共掺杂产生的协同效应共同提高了TiO₂纳米管阵列在可见光下降解RhB的效率,表现出最好的光催化活性.

References

- Zhang, X. R.; Lin, Y. H.; Zhang, J. F.; He, D. Q.; Wang, D. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2733. [张晓茹, 林艳红, 张健夫, 何冬青, 王德军. 物理化学学报, **2010**, *26*, 2733.]
- Xie, K. P.; Sun, L.; Wang, C. L.; Lai, Y. K.; Wang, M. Y.; Chen, H. B.; Lin, C. J. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7211.
- Lu, N.; Quan, X.; Li, J. Y.; Chen, S.; Yu, H. T.; Chen, G. H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11836.
- Park, J. H.; Kim, S.; Bard, A. J. *Nano Lett.* **2005**, *6*, 24.
- Tang, X. H.; Li, D. Y. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5405.
- Vitiello, R. P.; Macak, J. M.; Ghicov, A.; Tsuchiya, H.; Dick, L. F. P.; Schmuki, P. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 544.
- Liu, H. J.; Liu, G. G.; Zhou, Q. X. *J. Solid. State. Chem.* **2009**, *182*, 3238.
- Sun, L.; Li, J.; Wang, C. L.; Li, S. F.; Chen, H. B.; Lin, C. J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1875.
- Mohapatra, S. K.; Kondamudi, N.; Banerjee, S.; Misra, M. *Langmuir* **2008**, *24*, 11276.
- Wang, C. L.; Sun, L.; Yun, H.; Li, J.; Lai, Y. K.; Lin, C. J. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 295601.
- Hou, Y.; Li, X. Y.; Zhao, Q. D.; Quan, X.; Chen, G. H. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2165.
- Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A.; Frank, A. J. *Nano Lett.* **2006**, *7*, 69.
- Wang, J.; Lin, Z. Q. *Chem. Mater.* **2009**, *22*, 579.
- Ye, M. D.; Xin, X. K.; Lin, C. J.; Lin, Z. Q. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3214.
- Park, C. H.; Zhang, S. B.; Wei, S. H. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 073202.
- Chen, X. Q.; Su, Y. L.; Zhang, X. W.; Lei, L. C. *Chin. Sci. Bull.* **2008**, *53*, 1983. [陈秀琴, 苏雅玲, 张兴旺, 雷乐成. 科学通报, **2008**, *53*, 1983.]
- Zhou, X. S.; Peng, F.; Wang, H. J.; Yu, H.; Yang, J. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 121.
- Isimjan, T. T.; Ruby, A. E.; Rohani, S.; Ray, A. K. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 055706.
- Shen, Y. F.; Xiong, T. Y.; Du, H.; Jin, H. Z.; Shang, J. K.; Yang, K. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* **2009**, *50*, 98.
- Li, X.; Chen, Z. M.; Shi, Y. C.; Liu, Y. Y. *Powder Technol.* **2011**, *207*, 165.
- Yang, X. X.; Cao, C. D.; Erickson, L.; Hohn, K.; Maghirang, R.; Klabunde, K. *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, *91*, 657.
- Sun, X. J.; Liu, H.; Dong, J. H.; Wei, J. Z.; Zhang, Y. *Catal. Lett.* **2010**, *135*, 219.
- Tong, T. Z.; Zhang, J. L.; Tian, B. Z.; Chen, F.; He, D. N. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *155*, 572.
- Saha, N. C.; Tompkins, H. G. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 3072.
- Ao, Y. H.; Xu, J. J.; Fu, D. G.; Yuan, C. W. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 413.
- Lu, W. L.; Shi, L. Y.; Xie, X. F.; Zhang, J. P.; Li, X. L. *Journal of Shanghai University (Natural Science)* **2004**, *10*, 289. [陆文璐, 施利毅, 谢晓峰, 张剑平, 李希玲. 上海大学学报(自然科学版), **2004**, *10*, 289.]
- Yu, X. B.; Wang, G. H.; Luo, Y. Q.; Chen, X. H.; Zhu, J. *Journal of Shanghai Teachers University (Natural Science)* **2000**, *29*, 75. [余锡宾, 王桂华, 罗衍庆, 陈秀红, 朱建. 上海师范大学学报(自然科学版), **2000**, *29*, 75.]
- Tao, J. J.; Zhang, Y. F.; Zhang, L. F.; Yao, H.; Liu, Y. H. *Journal of Functional Materials* **2010**, *42*, 824. [陶金建, 章宇飞, 张廉奉, 姚皓, 刘艳华. 功能材料, **2010**, *42*, 824.]
- Wu, D. Y.; Long, M. C.; Cai, W. M.; Chen, C.; Wu, Y. H. *J. Alloy. Compd.* **2010**, *502*, 289.
- Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Itoh, H.; Asai, K. *J. Phys. Chem. Sol.* **2002**, *63*, 1909.
- Zhu, J. F.; Chen, F.; Zhang, J. L.; Chen, H. J.; Anpo, M. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2006**, *180*, 196.
- Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, *293*, 269.
- Ihara, T.; Miyoshi, M.; Iriyama, Y.; Matsumoto, O.; Sugihara, S. *Appl. Catal. B* **2003**, *42*, 403.
- Ma, Y.; Yao, J. N. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **1998**, *116*, 167.
- Li, Y. X.; Lu, G. X.; Li, S. B. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2002**, *152*, 219.
- Ma, Y.; Zhang, X. T.; Guan, Z. S.; Cao, Y. A.; Yao, J. N. *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 2928.
- Zhu, J. F.; Zheng, W.; He, B.; Zhang, J. L.; Anpo, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2004**, *216*, 35.
- Litter, M. I.; Baumgartner, E. C.; Urrutia, G. A.; Blesa, M. A.; *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 1907.
- Cao, J. L.; Wu, Z. C.; Cao, F. H.; Zhang, J. Q. *J. Inorg. Mater.* **2007**, *22*, 514. [曹江林, 吴祖成, 曹发和, 张鉴清. 无机材料学报, **2007**, *22*, 514.]
- Ma, Y. F.; Zhang, J. L.; Tian, B. Z.; Chen, F.; Wang, L. Z. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182*, 386.
- Wu, Y. M.; Xing, M. Y.; Tian, B. Z.; Zhang, J. L.; Chen, F. *Chem. Eng. J.* **2010**, *162*, 710.