

• 研究论文 •

铬取代杂多阴离子 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}^{4-}$ 可见光催化降解罗丹明B

王崇太^a 华英杰^{*,a} 刘希龙^a 吴春燕^a 王会会^a
赵欣欣^a 刘晓旻^b

(^a海南师范大学化学与化工学院 海口 571158)

(^b吉林大学化学学院无机合成与制备化学国家重点实验室 长春 130012)

摘要 为了利用太阳能去除水体有机染料污染物,以Keggin型铬取代杂多阴离子 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}^{4-}$ (PW_{11}Cr)为光催化剂,详细研究在可见光照射下 PW_{11}Cr 对水体有机染料污染物罗丹明B(RhB)的光催化降解作用,考察RhB和 PW_{11}Cr 初始浓度以及溶液pH对RhB可见光催化降解速率的影响,并通过可见吸收光谱和荧光发射光谱研究水溶液中 PW_{11}Cr 和RhB的相互作用,提出 PW_{11}Cr 光催化作用的机理.实验结果表明,含有 $50\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PW_{11}Cr 和 $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB的水溶液在 200 W可见光下照射 120 min, RhB的降解率达到 100%,总有机碳去除率约 32%.在 PW_{11}Cr 浓度较大和 $\text{pH}<3.5$ 的酸性条件下, PW_{11}Cr 与RhB之间易发生络合,导致RhB光降解速率变慢,而 PW_{11}Cr 浓度为 $50\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和溶液接近中性条件下,RhB的光降解速率较快.

关键词 铬取代杂多阴离子;均相光催化;罗丹明B;TOC;可见光降解

Visible Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Keggin-type Cr(III)-Substituted Heteropolyanion $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}^{4-}$

Wang, Chongtai^a Hua, Yingjie^{*,a} Liu, Xilong^a Wu, Chunyan^a Wang, Huihui^a
Zhao, Xinxin^a Liu, Xiaoyang^b

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158)

(^b State Key Laboratory of Inorganic Synthesis Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract In order to remove aquatic organic dye contaminants utilizing the inexpensive and inexhaustible solar energy, the Keggin-type Cr(III)-substituted heteropolyanion $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}^{4-}$ (PW_{11}Cr) was used as a photocatalyst. The photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by PW_{11}Cr under visible light irradiation was investigated in details in this study. At the same time, influences of the initial RhB concentration, the PW_{11}Cr concentration and the solution pH on the photocatalytic degradation rate of RhB were also examined. The interaction between PW_{11}Cr and RhB was scrutinized using visible absorption spectrum and fluorescence emission spectrum. A visible photocatalysis mechanism of PW_{11}Cr for RhB photodegradation was proposed. It was found that 100% of RhB degradation and 32% of TOC removal were reached when the solution containing $50\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PW_{11}Cr and $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB was exposed to visible-light irra-

* E-mail: 521000hua282@sina.com

Received May 26, 2011; revised November 7, 2011; accepted November 21, 2011.

Project supported by the Natural Science Foundation of China (Nos. 20963003, 21161007), the Key Science and Technology Foundation of Hainan Province, China (No. 090803), the Natural Science Foundation of Hainan Province, China (No. 509009), the Technology Development Program of Jilin Province (No. 20090595), the Science Research Foundation of University of Hainan Province, China (No. HJKj2011-24) and the Innovative Experiment Programs for National College Students (No. 101165821).

国家自然科学基金(Nos. 20963003, 21161007)、海南省重点科技项目(No. 090803)、海南省自然科学基金(No. 509009)、吉林省科技发展计划(No. 20090595)、海南省高等学校科研基金(No. HJKj2011-24)和国家大学生创新性实验计划(No. 101165821).

diation for 120 min. The coordination interaction between PW_{11}Cr and RhB occurs readily at $\text{pH} < 3.5$ and a high PW_{11}Cr concentration, which leads to a slow RhB degradation rate. In contrast, the degradation rate of RhB is rapid at the PW_{11}Cr concentration of $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and near neutral solution.

Keywords Cr(III)-substituted heteropolyanion; homogeneous photocatalysis; rhodamine B; TOC; visible light degradation

罗丹明B (RhB, 图 1)属于三苯甲烷类染料, 广泛用于纺织和印刷行业, 随着我国纺织业和印刷业的高速发展, 其生产的废水已成为当前最重要的水体污染源之一. 这类废水颜色较深, COD(化学耗氧量, chemical oxygen demand)和BOD(生物耗氧量, biological oxygen demand)值较高, 如果直接排放将对水体造成长期污染, 导致生态环境的严重破坏^[1~3]. 普通的化学试剂难于除去这些染料, 常规的絮凝、树脂吸附方法处理速度慢且易引起二次污染. 生化法对这类污染水的处理存在效果不佳、色度去除困难等缺点^[4~6].

近年来, 高级氧化技术中的光催化法在处理染料废水方面受到广泛关注, 其中研究最多的是二氧化钛(TiO_2)光催化体系. TiO_2 作为光催化剂, 具有价格低廉、化学稳定性高、催化活性好和无毒等优点^[7~13], 但 TiO_2 的禁带宽为 3.2 eV, 只能吸收太阳光中占 4%左右的紫外光, 太阳光能的利用率较低, 因而限制了它的应用^[12~14].

为了高效利用太阳光能, 人们一方面进行 TiO_2 的改性研究, 通过掺杂或染料光敏化等方法使 TiO_2 的光吸收范围扩展至可见光区^[12~21]; 另一方面积极寻求新型的光催化剂, 杂多化合物由于具有独特的分子结构和类似半导体的光化学性质而受到关注, 但关于杂多化合物光催化作用的研究大部分仍局限于紫外光范围^[7,22~34]. 赵进才等^[7]曾研究了Keggin型杂多阴离子 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 在酸性溶液中对RhB的均相可见光催化降解作用, 结果显示, 在 $\text{pH} 2.5$ 和 $0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 化剂浓度下, $0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB暴露在 500 W金卤灯下照射 600 min, RhB主要发生脱乙基化反应, 共轭环并没有开环降解. 在前期研究中, 我们发现, 对于Keggin型过渡金属取代的杂多阴离子, 当取代金属离子的性质不同时, 杂多阴离子呈现出不同的颜色, 表明不同过渡金属取代的杂多阴离子可以吸收不同波长的可见光. 对于铬取代的杂多阴离子 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}^{4-}$ (PW_{11}Cr), 其水溶液呈绿色, 表明它吸收紫蓝光. 除了电催化性质外^[35,36], 关于 PW_{11}Cr 的光催化性能尚未见报道, 因此, 本文试图以 PW_{11}Cr 为光催化剂, RhB为模型污染物, 研究 PW_{11}Cr 对RhB的可见光催化降解作用, 通过RhB的光降解效果评估 PW_{11}Cr 的可见光催化性能, 从而为高效利用太阳光能降解去除

水体有机染料污染物提供新颖途径.

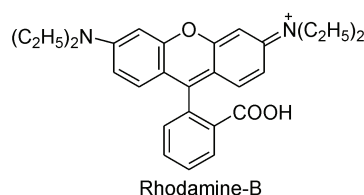


图 1 罗丹明 B 的分子结构

Figure 1 Molecular structure of Rhodamine B

1 实验部分

1.1 试剂

钨酸钠(北京化工厂); 磷酸氢二钠(天津市化学试剂一厂); 硝酸铬、丙酮、硫酸氢钠和罗丹明B(广州化学试剂厂), 以上试剂均为分析纯. Keggin型杂多酸盐 $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ 按参考文献[37]的方法合成, Keggin型铬取代杂多酸盐 $\text{Na}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}$ 按参考文献[38]的方法合成, 并经红外光谱、紫外光谱和循环伏安表征.

1.2 实验仪器和方法

PW_{11}Cr 光催化降解RhB的实验在光化学反应器(XPA系列, 南京胥江机电厂)中进行. 光化学反应器主要由两部分组成: 内层部分是一个带有夹层的石英玻璃管(内径约 3 cm, 外径约 4 cm, 长约 36 cm), 内置 200 W金卤灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)作为光源, 约 1 cm厚的夹层通循环水用作冷却; 外层部分是一长约 31 cm的玻璃管(内径约 6 cm, 容积 1000 mL). 反应液(250 mL)装在外层玻璃管中. 在反应期间, 每隔一定时间间隔取样 2 mL, 稀释后用Unican UV-500 紫外-可见光谱仪进行RhB的浓度分析. 总有机碳(TOC)测量在TOC分析仪(TOC-V_{CPH}, SHIMADZU)上完成.

RhB和 PW_{11}Cr 溶液的紫外-可见吸收光谱采用上述光谱仪进行扫描; 荧光光谱测定在岛津荧光光谱仪(RF-5301PC, 日本)上进行(激发波长 352 nm, 发射波长 579 nm). 除非指明, 实验温度为室温, 实验用水为二次蒸馏水. 不同 pH 的溶液用稀NaOH溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHSO_4 溶液在酸度计上进行调节.

2 结果与讨论

2.1 PW_{11}Cr 对 RhB 可见光降解的光催化作用

图 2 是不同条件下 RhB 降解的 c/c_0 - t 曲线. 从图中可以看出, $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB 水溶液暴露在 200 W 金卤灯下照射 120 min, RhB 的浓度几乎没有变化(曲线a); 然而当溶液中加入 $50\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PW_{11}Cr 后, RhB 的浓度迅速下降(曲线b), 同样光照 120 min, RhB 的浓度(c/c_0)衰减至零, 降解率达到 100%, 表明 RhB 的降解与 PW_{11}Cr 密切相关. 为了证实光的作用, 我们进行了对比试验, 把同样含有 PW_{11}Cr 的 RhB 溶液在暗处放置 120 min, 结果发现, RhB 的浓度基本不变(曲线c), 表明可见光的照射也是 RhB 降解的必要条件. 因此, PW_{11}Cr 和可见光的联合作用使 RhB 发生了降解, 即 PW_{11}Cr 对 RhB 的可见光降解具有光催化作用, 而且催化效果十分明显, 显示了较高的光催化活性.

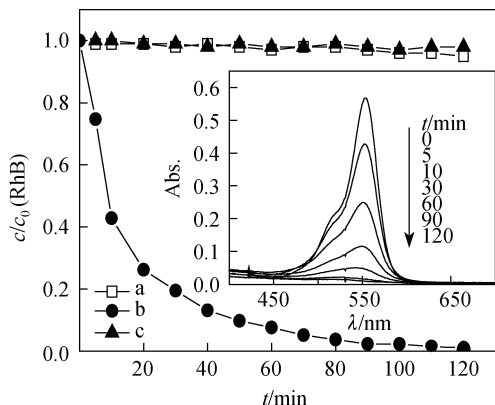


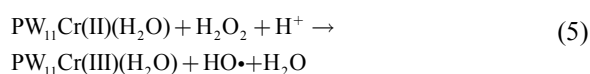
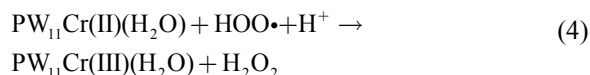
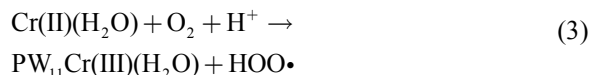
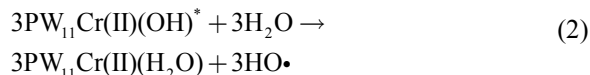
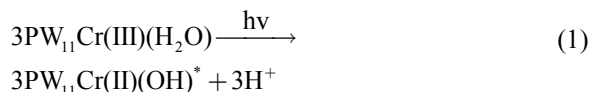
图 2 不同条件下 RhB 降解的 c/c_0 - t 曲线

Figure 2 c/c_0 - t curves of RhB degradation

(a) $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB, 200 W halogen lamp; (b) $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB + $50\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PW_{11}Cr , 200 W halogen lamp (and inset); (c) $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB + $50\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PW_{11}Cr , dark

为了进一步了解 PW_{11}Cr 光催化作用的本质, 我们测定了 PW_{11}Cr 水溶液的可见吸收光谱, 结果表明, PW_{11}Cr 在 400~530 nm 的波长范围内有一个比较强的吸收带(图 3), 在 586~800 nm 的范围内有一个比较弱的吸收带. 根据 Bridgeman 等^[39]对 Keggin 型杂多阴离子分子结构的量化计算结果, PW_{11}Cr 的最高占有分子轨道 $\text{HOMO}(\text{O}_d)$ 主要由端氧 O_d 的 p 轨道贡献组成, 因此, 我们认为, PW_{11}Cr 的光催化活性归因于其 $\text{HOMO}(\text{O}_d)$ 轨道的电子, 吸收了 400~530 nm 的光子发生 $\text{HOMO}(\text{O}_d) \rightarrow d_{\text{Cr(III)}}$ 荷移跃迁, 导致配位在 Cr(III) 活性中心的水分子被氧化, 产生羟基自由基 $\text{HO}\cdot$, 同时 Cr(III) 中心被还原为 Cr(II) . 还原态的 Cr(II) 十分不稳定, 迅速将电子传递给溶液中溶解的分子氧(O_2), 使 O_2 还原成 $\text{HOO}\cdot$ 和 H_2O_2 , Cr(II) 则被 $\text{HOO}\cdot$ 和 H_2O_2 氧化恢复为 Cr(III) , 该过程用化

学反应方程式表示如下:



上述反应步骤的净反应为:

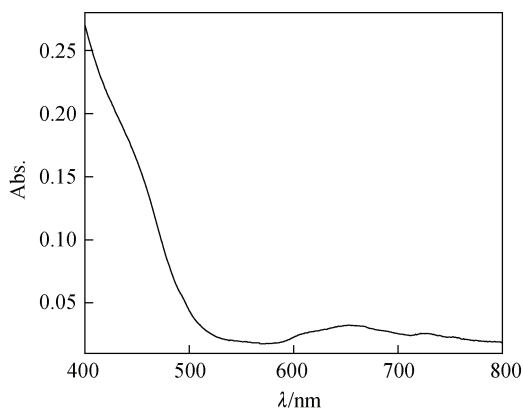
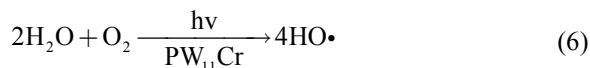


图 3 PW_{11}Cr 的可见吸收光谱

Figure 3 Visible spectrum of PW_{11}Cr

反应(6)揭示了 PW_{11}Cr 光催化作用的本质, 从中可以看到, 只要有 PW_{11}Cr 和光照, 2 分子水和 1 分子氧就会源源不断地转化为羟基自由基 $\text{HO}\cdot$, 从而导致有机物分解. 这个机制与 PW_{11}Fe 的紫外光催化作用十分类似^[32], Cr(III) 活性中心在催化过程中起到了中转电子的“门户”作用^[40-42].

为了考察 RhB 可见光催化降解的矿化度, 我们测定了 120 min 反应液的总有机碳含量(TOC), 结果显示, TOC 降低了约 32%, 表明 RhB 的可见光催化降解过程伴随着部分矿化, 同时也间接说明了光催化过程产生了羟基自由基, 因为只有羟基自由基的强氧化力才能使 RhB 开环矿化为 CO_2 和 H_2O .

2.2 RhB 初始浓度对其可见光降解速率的影响

保持催化剂的浓度不变, 改变 RhB 的初始浓度,

RhB可见光催化降解的浓度随时间的变化曲线示于图4. 从图中可以看到, RhB的降解速率随初始浓度的不同而变化, RhB的初始浓度越高, 其衰减到相同 c/c_0 所需要的时间越长, 即RhB降解的表观速率越慢, 但在每个初始浓度下, RhB浓度(c/c_0)随反应时间的变化均服从指数衰减规律, 以 $-\ln c/c_0$ 对反应时间 t 作图, 可得到通过坐标原点的直线(图4插图), 说明RhB的可见光催化降解过程服从准一级动力学方程. 由直线的斜率估算得到不同浓度下RhB可见光降解的准一级表观速率常数 k_{obs} 列于表1中.

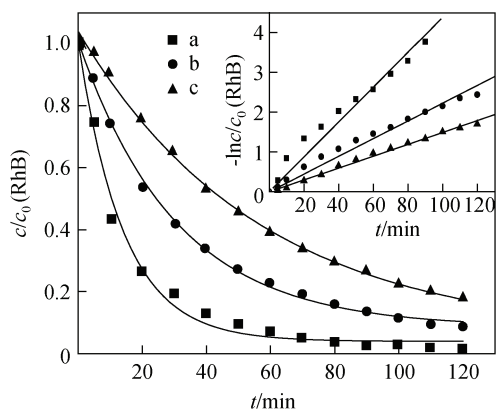


图4 RhB 初始浓度对光催化降解速率的影响

Figure 4 Influence of the initial RhB concentration on the photocatalytic degradation rate

(a) $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $30 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Other reaction conditions: $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PW_{11}Cr , 200 W halogen lamp (inset is the relationship between $-\ln c/c_0$ and t)

表1 不同初始浓度下RhB光降解的准一级表观速率常数 k_{obs}

Table 1 Observed quasi-order rate constant k_{obs} of RhB photo-degradation at different initial RhB concentration

$c_0(\text{RhB})/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	10	20	30
$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	4.38×10^{-2}	2.23×10^{-2}	1.49×10^{-2}

由表1可见, k_{obs} 与RhB的初始浓度成反比^[32].

2.3 PW_{11}Cr 浓度对RhB可见光降解速率的影响

图5显示了RhB的可见光催化降解速率随 PW_{11}Cr 初始浓度的变化, 其中的插图是反应60 min时RhB的降解百分率随 PW_{11}Cr 初始浓度的变化. 当催化剂 PW_{11}Cr 的初始浓度从 $12.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, RhB的光降解速率迅速增加, 但在 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之后, 随着 PW_{11}Cr 浓度的增加, RhB的光降解速率却下降, 说明RhB的光催化降解要求 PW_{11}Cr 的浓度有一个最佳值, 在本实验条件下, 该最佳值为 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

在实验过程中我们发现, 当 PW_{11}Cr 浓度较低时 ($<50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), RhB在554 nm处的可见特征吸收峰与没有催化剂存在时几乎一样, 但随着 PW_{11}Cr 浓度的

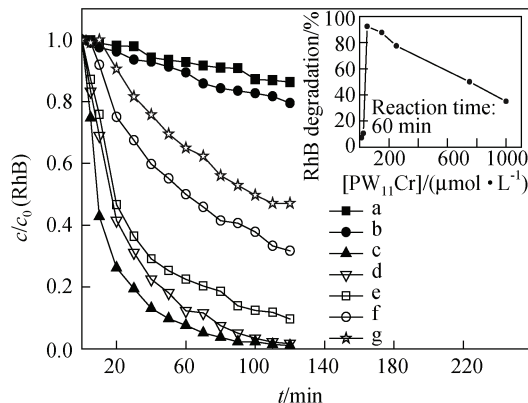


图5 PW_{11}Cr 浓度对RhB光催化降解速率的影响

Figure 5 Influence of the PW_{11}Cr concentration on the photocatalytic degradation rate of RhB

(a) 12.5 ; (b) 25 ; (c) 50 ; (d) 150 ; (e) 250 ; (f) 750 ; (g) $1000 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Other reaction conditions: $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB, 200 W halogen lamp

增加, RhB的可见特征吸光度逐渐下降, 到 $1000 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, RhB的可见吸收曲线严重变形, 不仅吸光度显著下降, 而且特征吸收峰的位置明显红移(图6), 这意味着RhB与 PW_{11}Cr 之间发生了某种相互作用. Magueres等^[43]和Zhang等^[44]曾报道, 杂多酸盐(多氧金属盐)与氨基化合物和芳香胺类物质通过氮原子的配位作用可生成新颖的杂合物. 根据RhB和 PW_{11}Cr 的分子结构, 我们推测上述现象的发生很可能是RhB和 PW_{11}Cr 之间发生了络合作用, 因为 PW_{11}Cr 分子中与Cr(III)配位的 H_2O 很容易被其它配体取代^[40,41], 而RhB分子结构中含有 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 基团, 其N原子通过孤对电子易与Cr(III)中心发生配位, 形成配位络合物, 导致RhB的特征吸收峰红移.

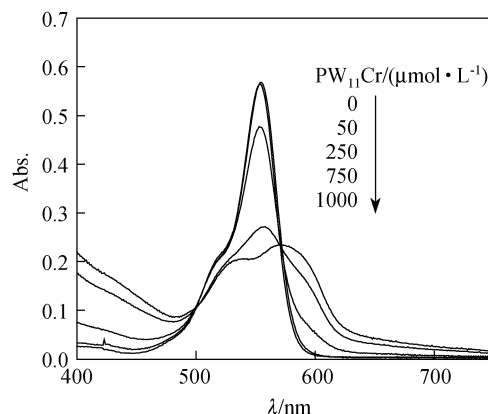


图6 不同 PW_{11}Cr 浓度下 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB水溶液的可见吸收光谱

Figure 6 Visible spectra of RhB in aqueous solution containing $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB at different PW_{11}Cr concentration

为了进一步弄清RhB与 PW_{11}Cr 之间的相互作用情况, 我们测定了不同 PW_{11}Cr 浓度下RhB的荧光光谱, 结

果如图 7 所示. 由图 7A 可见, 随着 PW_{11}Cr 浓度的增加, RhB 的荧光吸收峰强度逐渐降低, 表明 PW_{11}Cr 对 RhB 的荧光具有淬灭作用, 即 PW_{11}Cr 和 RhB 之间发生了相互作用. 对于荧光淬灭体系可根据反应式(7)及公式(8)计算结合常数和结合比^[45]:



$$\ln(F_0/F - 1) = \ln K + n \ln[L] \quad (8)$$

F_0 表示没有客体 $L(\text{PW}_{11}\text{Cr})$ 存在时 $A(\text{RhB})$ 溶液的荧光强度, F 为加入不同浓度的 PW_{11}Cr 后, RhB 溶液的荧光强度, $[L]$ 为 PW_{11}Cr 的浓度, n 为结合比, K 为结合常数. 因此, 将 $\ln(F_0/F - 1)$ 对 $\ln[\text{PW}_{11}\text{Cr}]$ 作图, 得到符合(8)式的一条直线(图 7B), 由直线的斜率得到 $n=1.4$, 表明 RhB 和 PW_{11}Cr 之间形成了 2:3 型的结合物, 由直线的截距估算其结合常数 K 为 $9.14 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PW_{11}Cr 和 RhB 之间的络合作用, 使 Cr(III) 中心的活性部位被 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 占据而失去活性, 同时 RhB 因与 PW_{11}Cr 络合而使 N-去乙基化反应^[46]受阻, 因此在最佳值之后 PW_{11}Cr 的浓度越高, RhB 光催化降解的速率越慢.

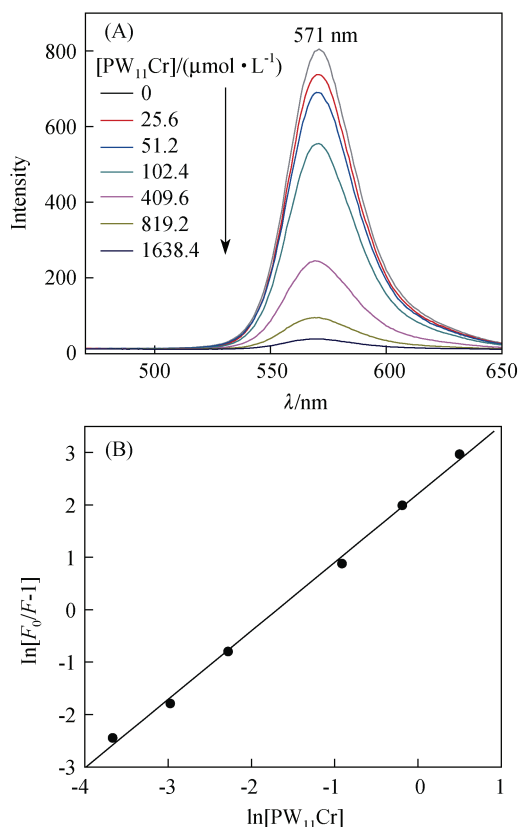


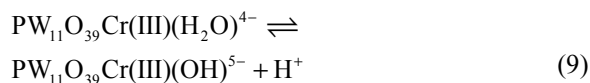
图 7 不同 PW_{11}Cr 浓度下 RhB 水溶液的荧光光谱

Figure 7 Fluorescence spectra of RhB

(A) Changes of the fluorescence intensity of the RhB solution with PW_{11}Cr concentration; (B) relationship of $\ln(F_0/F - 1)$ with $\ln[\text{PW}_{11}\text{Cr}]$ in (A)

2.4 溶液 pH 对 RhB 可见光降解速率的影响

催化剂 PW_{11}Cr 在水溶液中存在着下列平衡^[47]:



显然, 溶液 pH 值的变化将影响 Cr(III) 中心的配位情况, 从而影响 PW_{11}Cr 光催化产生羟基自由基的效率和 RhB 光降解的效果, 实验证实了这一点. 如图 8 所示(插图是 RhB 光降解的百分率随溶液 pH 的变化), 当溶液的 $\text{pH} < 3.5$ 时, RhB 光降解的速率较慢; 而溶液的 $\text{pH} > 3.5$ 时, RhB 光降解的速率较快, 且随 pH 的变化较小. 这是因为在酸性较大的情况下, 上述平衡向左边移动, 与 Cr(III) 活性中心配位的主要是 H_2O 分子, H_2O 的配位能力比较弱, 易被含有胺基的 RhB 置换, 形成 $\text{PW}_{11}\text{Cr-RhB}$ 络合物, 因而 RhB 的降解速率较慢; 而在酸性较小的情况下, 上述平衡向右边移动, 与 Cr(III) 活性中心配位的主要是氢氧根离子 (OH^-), 其配位能力比较强, 不易被 RhB 置换, Cr(III) 活性中心仍保持较高的光催化活性, 因此 RhB 的光降解速率比较快.

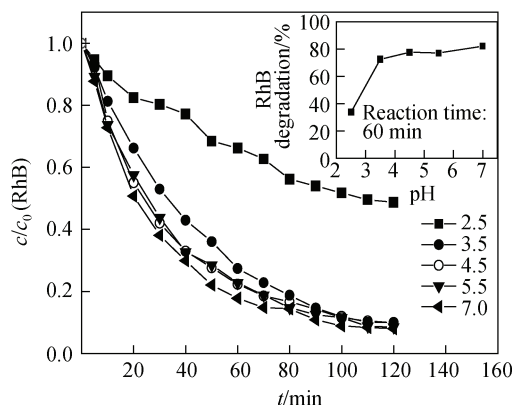


图 8 溶液 pH 对 RhB 光催化降解速率的影响

Figure 8 Influence of the solution pH on the photocatalytic degradation rate of RhB

Reaction conditions: $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB + $250 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PW_{11}Cr , 200 W halogen lamp

3 结论

Keggin 型铬取代杂多阴离子 PW_{11}Cr 对 RhB 的可见光降解具有较高的光催化活性, 降解效果显著, 因此, 由 PW_{11}Cr 构成的光催化体系在水污染控制领域利用太阳光能高效低耗去除水体有机染料污染物方面有可能获得应用.

References

- 1 Vinod, K. N.; Puttaswamy, T.; Gowda, K. N. N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *298*, 66.
- 2 Ayed, L.; Chaieb, K.; Cheref, A.; Bakhrouf, A. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, *25*, 705.
- 3 Weber, E. J.; Adams, R. L. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1163.
- 4 He, Z.; Sun, C.; Yang, S.; Ding, Y.; He, H.; Wang, Z. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 1477.
- 5 Li, L.; Dai, W. K.; Yu, P.; Zhao, J.; Qu, Y. B. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2009**, *84*, 399.
- 6 Kohtani, S.; Tomohiro, M.; Tokumura, K.; Nakagaki, R. *Appl. Catal. B* **2005**, *58*, 265.
- 7 Chen, C. C.; Zhao, W.; Lei, P. X.; Zhao, J. C.; Serpone, N. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1956.
- 8 Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. *J. Photochem. Photobiol. C* **2001**, *1*, 1.
- 9 Chen, X. B.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891.
- 10 Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. *J. Photochem. Photobiol. C* **2008**, *9*, 1.
- 11 Sano, T.; Puzenat, E.; Guillard, C.; Geantet, C.; Matsuzawa, S.; Negishi, N. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5535.
- 12 Huang, H. Y.; Gu, X. T.; Zhou, J. H.; Ji, K.; Liu, H. L.; Feng, Y. Y. *Catal. Commun.* **2009**, *11*, 58.
- 13 Yin, M. C.; Li, Z. S.; Kou, J. H.; Zou, Z. G. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 8361.
- 14 Zhao, D.; Chen, C. C.; Wang, Y. F.; Ma, W. H.; Zhao, J. C.; Rajh, T.; Zang, L. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 308.
- 15 Ji, K. H.; Jang, D. M.; Cho, Y. J.; Myung, Y.; Kim, H. S.; Kim, Y.; Park, J. J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19966.
- 16 Huang, H. J.; Li, D. Z.; Lin, Q.; Shao, Y.; Chen, W.; Hu, Y.; Chen, Y. B.; Fu, X. Z. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14264.
- 17 Liu, L. P.; Hensel, J.; Fitzmorris, R. C.; Li, Y. D.; Zhang, J. Z. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 155.
- 18 Tayade, R. J.; Kulkarni, R. G.; Jasra, R. V. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 922.
- 19 Crokek, D.; Kemme, P. A.; Makarova, O. V.; Chen, L. X.; Rajh, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8311.
- 20 Nolan, N. T.; Seery, M. K.; Pillai, S. C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16151.
- 21 Aarthi, T.; Madras, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 7.
- 22 Mylonas, A.; Papaconstantinou, E. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *94*, 77.
- 23 Kormali, P.; Triantis, T.; Dimotikali, D.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *68*, 139.
- 24 Mylonas, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *114*, 191.
- 25 Troupis, A.; Triantis, T. M.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, *86*, 98.
- 26 Hori, H.; Hayakawa, E.; Einaga, H.; Kutsuna, S.; Koike, K.; Ibusuki, T.; Kitagawa, H.; Arakawa, R. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 6118.
- 27 Hori, H.; Hayakawa, E.; Koike, K.; Einaga, H.; Ibusuki, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *211*, 35.
- 28 Hiskia, A.; Mylonas, A.; Papaconstantinou, E. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 62.
- 29 Androulaki, E.; Hiskia, A.; Dimotikali, D.; Minero, C.; Calza, P.; Pelizzetti, E.; Papaconstantinou, E. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2024.
- 30 Lei, P. X.; Chen, C. C.; Yang, J.; Ma, W. H.; Zhao, J. C.; Zang, L. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 8466.
- 31 Hori, H.; Yamamoto, A.; Koike, K.; Kutsuna, S.; Murayama, M.; Yoshimoto, A.; Arakawa, R. *Appl. Catal. B: Environ.* **2008**, *82*, 58.
- 32 Hua, Y. J.; Sun, Z. F.; Wang, C. T.; Hua, S. Y.; Zhang, D. S.; Tong, Y. X. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 1037 (in Chinese). (华英杰, 孙振范, 王崇太, 华淑艳, 张大帅, 童叶翔, 化学学报, **2010**, *68*, 1037.)
- 33 Hori, H.; Ishida, K.; Inoue, N.; Koike, K.; Kutsuna, S. *Chemosphere* **2011**, *82*, 1129.
- 34 Cai, T. J.; Liao, Y. C.; Peng, Z. S.; Long, Y. F.; Wei, Z. Y.; Deng, Q. *J. Environ. Sci.* **2009**, *21*, 997.
- 35 Wang, C. T.; Hua, Y. J.; Li, G. R.; Tong, Y. X.; Li, Y. G. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 835 (in Chinese). (王崇太, 华英杰, 李高仁, 童叶翔, 李玉光, 化学学报, **2008**, *66*, 835.)
- 36 Rong, C. Y.; Anson, F. C. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1064.
- 37 Brevard, C.; Schimpf, R.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7059.
- 38 Zonnevillje, F.; Tourné, C. M.; Tourné, G. F. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2751.
- 39 Bridgeman, A. J.; Cavigliasso, G. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6613.
- 40 Toth, J. E.; Anson, F. C. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *256*, 361.
- 41 Toth, J. E.; Anson, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2444.
- 42 Wang, C. T.; Hua, Y. J.; Tong, Y. X. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 6755.
- 43 Magueres, P. L.; Hubig, S. M.; Lindeman, S. V.; Veya, P.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10073.
- 44 Zhang, X. M.; Shan, B. Z.; Bai, Z. P.; You, C. Y. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2687.
- 45 Zhang, R. L.; Zhu, J. J.; Zhao, G. C. *Chem. J. Chin. Univ.* **1998**, *19*, 1363 (in Chinese). (张荣丽, 朱俊杰, 赵广超, 高等学校化学学报, **1998**, *19*, 1363.)
- 46 Yu, K.; Yang, S. G.; He, H.; Sun, C.; Gu, C. G.; Ju, Y. M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10024.
- 47 Rong, C. Y.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2932.