

Au 反点阵列孔径对 Au/TiO₂ 复合薄膜光催化性能的影响*

祁洪飞¹⁾ 刘大博¹⁾ 滕乐金¹⁾ 王天民²⁾ 罗飞¹⁾ 田野¹⁾

1) 中航工业北京航空材料研究院钢与稀贵金属研究所, 北京 100095

2) 北京航空航天大学凝聚态物理与材料物理研究中心, 北京 100191

摘要 通过对胶体晶体模板的反向复制, 制备了反点阵列孔径各异的 Au/TiO₂ 复合薄膜. 采用 SEM, AFM, XRD, UV-Vis 和四探针测试仪等手段对复合薄膜的结构和光催化性能进行了表征. 通过对胶体晶体模板和反点阵列几何模型的计算, 讨论了 Au 反点阵列在 TiO₂ 薄膜表面的覆盖面积与模板中微球粒径的关系. 结果表明: 反点阵列孔径对复合薄膜的光催化性能有显著影响. 孔径增大, 使反点阵列的导电性能提高, 载流子的运输效率增强, 促使光催化性能的提高; 同时, 孔径增大又造成光生电子向反点阵列迁徙过程中的复合几率加大, 反而使光催化性能降低. 2 种作用共同导致了 Au/TiO₂ 复合薄膜的光催化性能随 Au 反点阵列孔径的增大出现先提高后降低的变化规律, 并在孔径为 3.3 μm 时达到最高.

关键词 Au 反点阵列, TiO₂, 孔径, 光催化性能

中图分类号 TG146.3, TQ034

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2014)10-1163-07

EFFECT OF PORE SIZES OF Au ANTIDOT ARRAYS ON PHOTOCATALYSIS PERFORMANCE OF Au/TiO₂ COMPOSITE FILMS

QI Hongfei¹⁾, LIU Dabo¹⁾, TENG Lejin¹⁾, WANG Tianmin²⁾, LUO Fei¹⁾, TIAN Ye¹⁾

1) Department of Steel and Rare-Noble Metals, AVIC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095

2) Center of Condensed Matter and Material Physics, Beihang University, Beijing 100191

Correspondent: QI Hongfei, senior engineer, Tel: (010)62496842, E-mail: qhf@ss.buaa.edu.cn

Supported by Innovation Foundation of Beijing Institute of Aeronautical Materials (No.

KF53090315)

Manuscript received 2014-04-04, in revised form 2014-06-29

ABSTRACT Au/TiO₂ composite films with different pore sizes of antidot arrays are prepared by inversion replication of colloidal crystal templates. The microstructure and the photocatalysis performance of all samples are characterized by using SEM, AFM, XRD, UV-Vis and four-point probe. Relations between the coverage of antidot arrays on the surface of TiO₂ films and the diameters of template microspheres are discussed through calculation on geometric model of colloidal crystal templates and antidot arrays. The results show that the pore size of Au antidot arrays significantly influences the photocatalysis performance of the composite films. With the pore size increasing, the conducting ability and the charge carriers transport efficiency enhances. This is responsible for the improvement of photocatalysis performance. At the same time, the recombination probability of photoinduced electrons and holes increases during the charge carrier migration with the pore size decreasing, which result in the decrease of the photocatalysis performance. The photocatalysis performance increases rapidly and then decreases gradually with the pore size increasing, which is the result of the aforementioned two aspects of factors. The photocatalysis

* 中航工业北京航空材料研究院创新基金资助项目 KF53090315

收到初稿日期: 2014-04-04, 收到修改稿日期: 2014-06-29

作者简介: 祁洪飞, 男, 1978 年生, 高级工程师, 博士

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00163

performance of the composite films reaches the maximum value when the pore size of Au antidot arrays is 3.3 μm .

KEY WORDS Au antidot array, TiO_2 , pore size, photocatalysis performance

TiO_2 光催化材料可通过低密度的太阳能降解、矿化水和空气中的污染物,也可将低密度的太阳能转化为高密度的氢能^[1],其在解决能源和环境问题方面有着巨大的潜力.近年来, TiO_2 已在污染物降解、空气净化、防雾、自清洁和太阳能光电转换等领域显示出广阔的应用前景^[2-5].

TiO_2 光催化过程完全从太阳光中获取能量,是当之无愧的节能和绿色技术.随着发展“低碳经济”与“循环经济”的呼声日益高涨,利用光催化材料开展环境净化及新能源开发已成为各国高科技竞争中的一大热点^[6].但是, TiO_2 光生电子-空穴对存在较高的复合几率,致使其量子效率低,总反应速率较慢,在很大程度上限制了其应用范围^[7,8].

贵金属修饰是提高 TiO_2 光催化效能的有效改性手段,尤以Au, Ag, Pd, Pt最为多见^[9-12]. TiO_2 与贵金属具有不同的功函数,二者Fermi能级的差异使电子从半导体向贵金属迁移,促使催化剂表面载流子重新分布,实现光生载流子分离.贵金属修饰方法主要包括溶胶掺杂^[13]、金属离子注入^[14]、共溅射表面修饰^[15]等,其均为通过某种方式将贵金属团簇或镶嵌于材料内部,或作用于 TiO_2 表面.但是存在如下问题:首先,镶嵌于材料体内的贵金属团簇由于不能与外界反应物种接触,无法将分离出的电子释放,带电的金属团簇反而会成为空穴的复合中心,导致量子效率降低;其次,贵金属在 TiO_2 表面处于随机分布的互不连通状态,在光催化反应中存在严重的氧化-还原反应不平衡,空穴在 TiO_2 表面被大量消耗,电子在贵金属表面大量堆积而成为空穴的复合中心,无法显著提高量子效率^[16-19].另外,贵金属颗粒的无序及随机分布也使得研究中的可控性及复现性变差,影响规律难以把握.因此,对光催化表面修饰的贵金属结构进行精确的可控设计和合成,以高效抑制光催化材料表面的电子堆积,值得去深入研究.

基于上述思想,本工作利用胶体晶体模板技术,在 TiO_2 薄膜表面设计和可控修饰了Au反点阵列薄膜,以期增大 TiO_2 颗粒间载流子的流动.通过变换模板中微球的粒径,可控合成了反点孔径1.3~5.6 μm 的Au/ TiO_2 复合薄膜.通过对胶体晶体模板几何结构模型的计算,讨论了反点阵列在薄膜表面的覆盖面积与孔径的关系.结合表面形貌和结构分析及光催化性能测试,探讨了反点阵列孔径的变

化对光催化性能的影响规律.

1 实验方法

TiO_2 薄膜采用溶胶-凝胶法制备.在60 mL无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)中加入10 mL钛酸四丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$),分散均匀后依次加入一定量的浓盐酸(HCl)、乙酰丙酮($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)和蒸馏水,得到具有一定黏度的 TiO_2 溶胶.采用浸渍提拉法在石英衬底上镀膜,提拉速率为0.5 mm/s,镀膜温度25 $^\circ\text{C}$,湿度为30%.经过数次干燥-浸胶-提拉过程得到 TiO_2 薄膜,并在450 $^\circ\text{C}$ 退火处理2 h.

实验采用粒径依次为1.6, 2.9, 4.1, 5.2和7.0 μm 的单分散聚苯乙烯(PS)微球,制备方法参见文献[20].在250 mL结晶皿中注入200 mL去离子水,在磁力搅拌作用下水面形成稳定的漩涡.将PS微球乳液缓慢滴加于漩涡上,直至微球布满水面后停止搅拌,此时液面由锥面还原为平面,微球在收缩力作用下自组装形成致密的单层有序排列.随后将 TiO_2 薄膜垂直浸入液面,1 min后匀速提出,80 $^\circ\text{C}$ 干燥10 min后得到在 TiO_2 薄膜表面排列有序的单层胶体晶体模板.使用FJL560型超高真空溅射仪向模板表面溅射Au,抽真空至本底真空度达 1×10^{-4} Pa后开始实验.通入纯Ar气,气体流量为20 mL/min,溅射时间为5 min,通过变换PS微球粒径调制反点阵列的形貌.将样品放入四氢呋喃溶液中超声10 min去除模板,依次经过丙酮、去离子水超声漂洗,最终得到一系列不同孔径的Au/ TiO_2 复合薄膜,结构示意图如图1所示.

利用FEI-SIRION型扫描电子显微镜(SEM)观测复合薄膜的微观形貌,结合能谱仪(EDS)测试Au反点阵列的成分;Au反点阵列在 TiO_2 薄膜表面的高度由CSPM4000型原子力显微镜(AFM)观测;采用X'Pert Pro型自动X射线衍射仪(XRD)测试晶体结构,辐射光源为Cu靶的K射线,扫描步长为0.02 $^\circ/\text{s}$;方

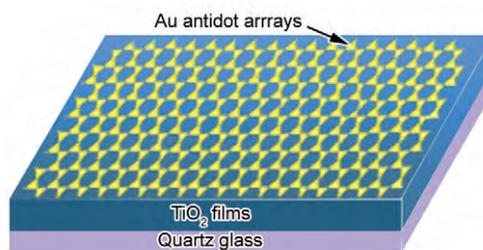


图1 Au/ TiO_2 复合光薄膜的结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of Au/ TiO_2 composite film

块电阻由 D41-3 型四探针测试仪测试; 样品的光催化性能通过 U-3010 型紫外可见分光光度计(UV-vis)评价: 将样品放入 3 mL 浓度为 5 mg/L 的亚甲基蓝(MB)溶液中, 以 20 W 的 UV-254 紫外灯为光源, 紫外灯距 MB 溶液液面的距离为 30 cm, 样品距液面距离为 0.5 cm, 照射时间为 1 h, 通过测量剩余溶液的吸光度计算样品的光催化降解率。

2 实验结果

2.1 结构和微观形貌

TiO₂ 薄膜的制备经历了数次浸胶-提拉-干燥过程, 并且经过退火处理, 其形貌呈现出独立纳米颗粒的结构, 晶粒尺寸均匀, 为 30~40 nm, 如图 2a 所示。在薄膜表面自组装的单层胶体晶体如图 2b 所示, 在其微结构中未发现空穴、位错及颗粒堆垛等缺陷, 胶体晶体在较大范围内呈现出高度有序的六方紧密排列。

TiO₂ 薄膜的 XRD 谱如图 3 所示。其主要衍射峰 25.35°, 37.78°, 48.07°, 53.92° 和 55.11° 分别对应锐钛矿相 TiO₂ 的(101), (004), (200), (105)和(211)特征峰, 其中以(101)晶面的衍射峰最强, 表明本工作制备的 TiO₂ 薄膜为锐钛矿相, 晶粒尺寸由 Scherre 公式^[21]计算:

$$D = k\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (1)$$

式中, D 是平均晶粒尺寸, k 是 Scherre 常数, λ 是入射 X 射线波长, β 是衍射峰半高宽, θ 是衍射峰的 Bragg 角。经计算 TiO₂ 薄膜的晶粒大小约为 34 nm, 与 SEM

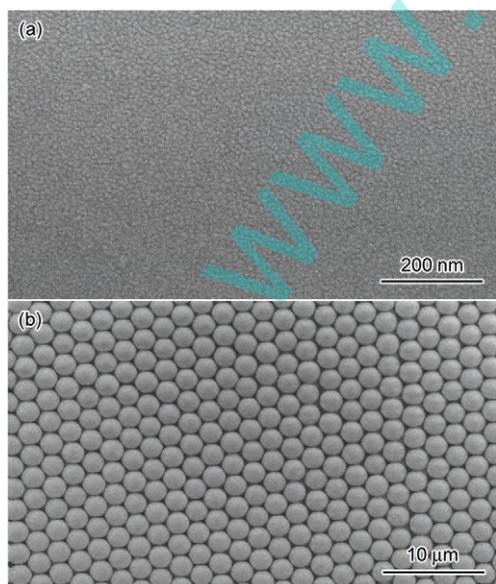


图 2 TiO₂ 薄膜及其在其表面自组装的单层胶体晶体的 SEM 像

Fig.2 SEM images of TiO₂ film (a) and monolayer colloid crystals (b)

结果相吻合。

图 4 给出了 TiO₂ 薄膜表面 Au 反点阵列的 SEM 像。反点阵列的孔径依次增大, 分别为 1.3, 2.3, 3.3, 4.2 和 5.6 μm。其微观结构在较大范围内具有高度有序性, 每个孔周围有序密排着 6 个孔, 孔呈规则的圆形, 孔与孔之间由细小的金属颗粒堆积而成, 经 EDS 分析确定金属颗粒为 Au。通过 SEM 测量计算, 样品的孔径和孔间距均与所用 PS 微球的直径呈良好的正比例关系, 孔间距均为相应 PS 微球直径的 1/5。

2.2 光催化性能

MB 溶液在可见光波段 664 nm 处存在明显的吸收峰, 光催化反应使该处峰值降低。因此, 可通过降解前后 MB 溶液在可见光区的吸光度来评价样品的光催化性能。图 5a 为 MB 原始溶液的吸光度谱线。光催化反应开始前, 其在波长 664 nm 处的吸光度为 1.44。对比发现, 经复合光催化剂降解 1 h 后, MB 溶液在 664 nm 处的吸光度均在 0.3 以下, 远低于经 TiO₂ 薄膜降解后溶液的吸光度, 如图 5b 所示。结果表明, Au 反点阵列可显著提高 TiO₂ 薄膜的光催化性能。

在低浓度范围内, MB 溶液的吸光度与其质量浓度成正比, 满足 Lambert-Beer 定律:

$$A = K \cdot c \cdot b \quad (2)$$

式中, A 为吸光度, K 为浓度比例系数, c 为溶液的质量浓度, b 为溶液厚度。

光催化剂的降解率可由下式计算:

$$\eta = \left(\frac{c_0 - c_1}{c_0} \right) \times 100\% = \left(\frac{A_0 - A_1}{A_0} \right) \times 100\% \quad (3)$$

式中, η 为降解率, c_0 和 c_1 分别为 MB 溶液在反应初始和末态的质量浓度, A_0 和 A_1 分别为反应初始和末态的吸光度。

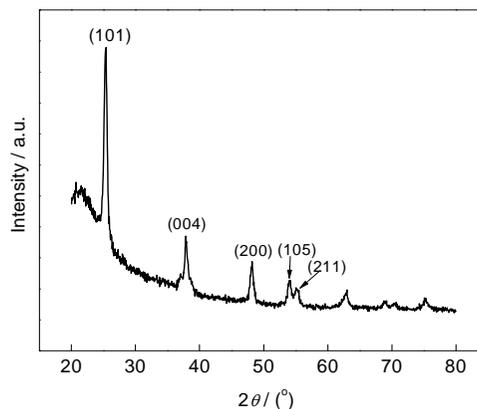


图 3 TiO₂ 薄膜的 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of TiO₂ films

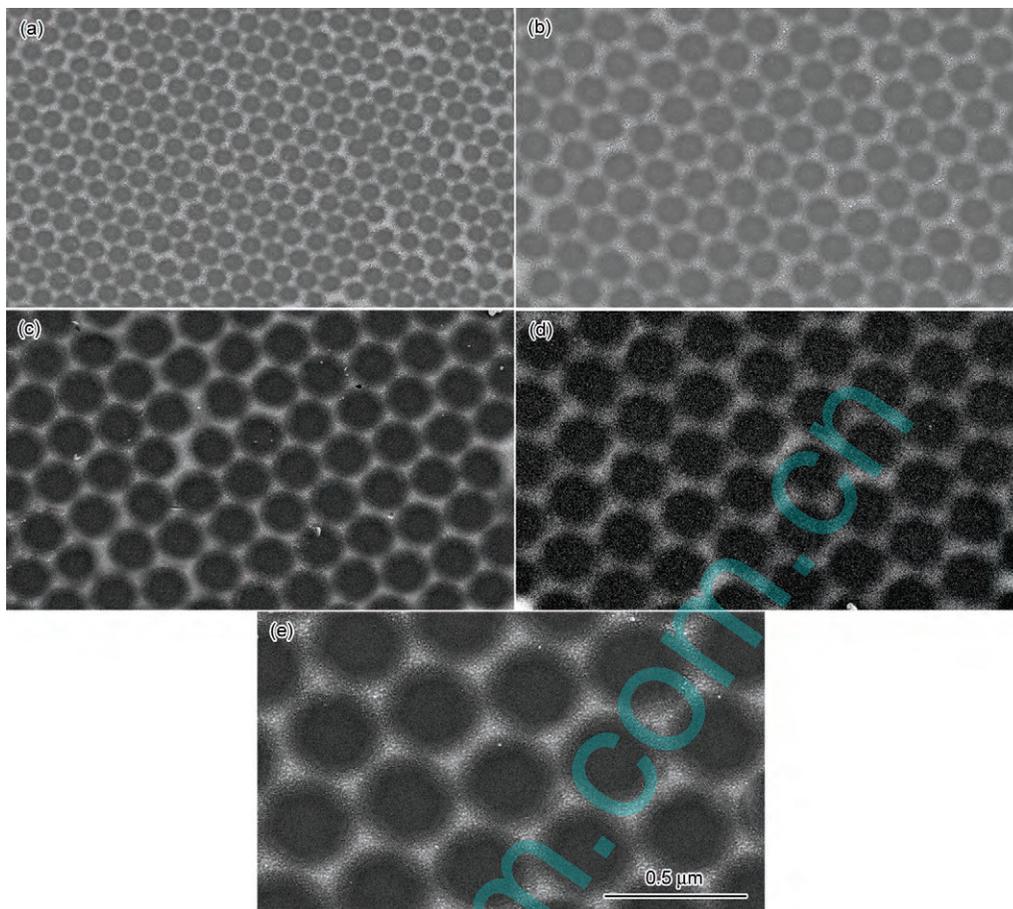


图4 Au反点阵列的SEM像

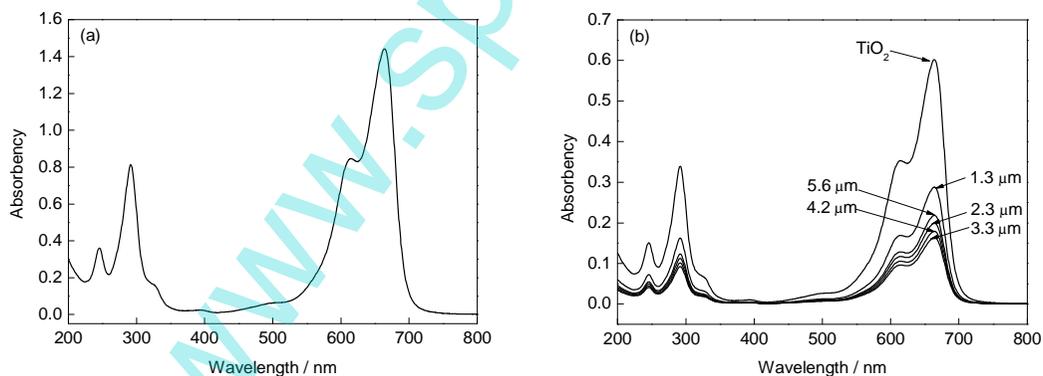
Fig.4 SEM images of Au antidot arrays in pore sizes of 1.3 μm (a), 2.3 μm (b), 3.3 μm (c), 4.2 μm (d) and 5.6 μm (e)

图5 亚甲基蓝(MB)溶液的UV-Vis吸收光谱

Fig.5 Ultraviolet-visible absorption spectra of initial methylene blue solution (a) and methylene blue solution degraded by photocatalysts for 1 h (b)

反点阵列孔径与降解率的关系曲线如图6所示. 可见, 随着孔径增大, 降解率迅速提高, 至孔径为3.3 μm 时, 降解率达到最高, 为88.7%. 此后, 继续增大孔径, 反而使降解率出现明显降低. 结果表明, 反点阵列孔径对复合光薄膜的光催化性能有显著影响. 另外, TiO_2 薄膜的降解率仅为58.1%, 复合光催化剂的降解率均在80%以上, 光催化性能远优于 TiO_2 薄膜.

3 分析讨论

3.1 理论计算

二维胶体晶体模板的几何结构模型如图7a所示. 本工作制备的胶体晶体在大范围内呈现高度有序的六方紧密排列, 见图2b. 该密排结构可等效为等边三角形组成的有序阵列, 等边三角形的边长恰为PS微球的直径. 当在微球模板缝隙间填充金属并将模板去除后, 假定Au只沉积在密排微球的缝隙

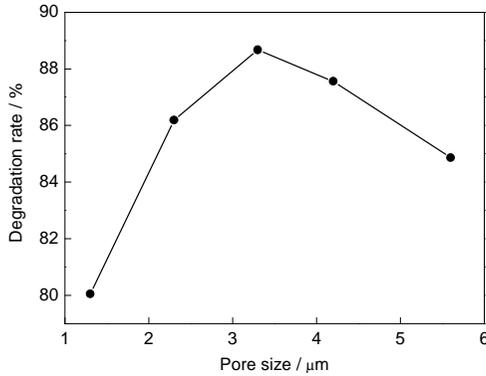


图 6 降解率与反点阵列孔径的关系

Fig.6 Relationships between degradation rate and pore size of antidot arrays

间, 此时只要计算出每个等边三角形中微球缝隙占有的面积(图 7a 中的阴影区域)与等边三角形面积的比率, 便可得到反点阵列在 TiO₂ 表面的极小覆盖率. Au 反点阵列的极小覆盖率 ψ_1 可以表示为:

$$\psi_1 = \left(\frac{S_1}{S_\Delta} \right) \times 100\% = \left(1 - \frac{S_2}{S_\Delta} \right) \times 100\% = \left(1 - \frac{1}{2} \times \frac{\pi(d_1/2)^2}{d_1^2 \sqrt{3}/4} \right) \times 100\% = \left(1 - \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \right) \times 100\% \quad (4)$$

式中, S_Δ 为等边三角形面积, S_1 为三角形区域内 Au 反点阵列的面积, S_2 为三角形区域内扇形的占有面积, d_1 为 PS 微球的直径.

由式(4)可知, 在反点阵列互不连通的情况下, Au 反点阵列的极小覆盖率 ψ_1 是一个与所用微球直径无关的常量. 但在磁控溅射的实验条件下, 由于利用高电压加速 Ar⁺ 轰击靶面, 会产生具有较高动量的 Au 原子, 其在沉积过程中会穿越胶体晶体模板的缝隙从而发生绕射, 其结果使得微球下面的空白区域也会沉积上金属 Au, 从而形成连通的反点阵列结构, 如图 7b 阴影区域所示. 在磁控溅射的溅射参数保持恒定的情况下, 反点阵列的孔间距(r)仅与胶体晶体模板中 PS 微球的直径(d_1)呈正比例关系, 且比值为常数, 可表示为: $r=d_1/n$ (n 为不为零的常数). 由于反点阵列的直径 $d_2=d_1-r$, 因此, Au 反点阵列的实际覆盖率 ψ_2 可以表示为:

$$\psi_2 = \left(\frac{S_1}{S_\Delta} \right) \times 100\% = \left(1 - \frac{S_2}{S_\Delta} \right) \times 100\% = \left(1 - \frac{1}{2} \times \frac{\pi(d_2/2)^2}{d_1^2 \sqrt{3}/4} \right) \times 100\% = \left(1 - \frac{2\pi \left(\frac{n-1}{2n} \right)^2}{\sqrt{3}} \right) \times 100\% \quad (5)$$

可见, 实际覆盖率 ψ_2 仍为与 PS 微球直径无关的常量. 因此, 在磁控溅射参数不变的前提下, Au 反点

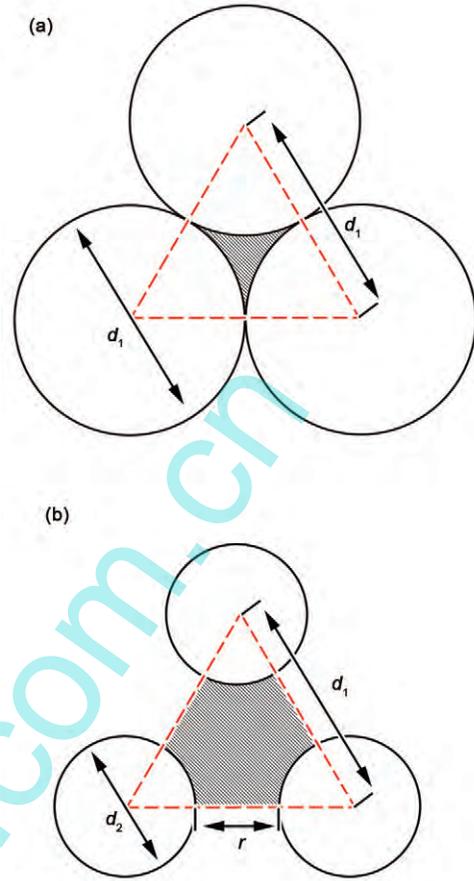


图 7 二维胶体晶体模板和反点阵列薄膜的几何结构模型

Fig.7 Geometry structure of colloidal crystal templates (a) and antidot arrays (b) (d_1 —diameter of PS microsphere, d_2 —diameter of antidot arrays, r —microgrid spacing of antidot arrays)

阵列在 TiO₂ 表面的覆盖面积保持恒定, 不随模板中微球直径的变化而发生改变.

3.2 反点阵列的方块电阻

反点阵列的孔径对复合光催化剂的方块电阻有显著影响, 随着孔径由 1.3 μm 增加至 5.6 μm, 样品的方块电阻由 107 Ω/□ 降至 9.4 Ω/□, 如图 8 所示. 结果表明, 随着模板中 PS 微球粒径的增大, Au 反点阵列的导电性能逐渐提高, 当孔径达到 3.3 μm 后, 导电性能的增加趋势变的缓慢.

3.3 反点阵列的高度

利用 AFM 对 Au 反点阵列的高度进行了研究. 图 9 给出了孔径为 2.3 μm 的复合薄膜的 AFM 分析结果. 通过对复合薄膜表面进行如图 9a 所示的线扫描, 可得到 Au 反点阵列在 TiO₂ 表面的高度变化, 如图 9b 所示. 曲线的最低和最高处分别对应反点阵列的孔及孔间骨架的中心处. 可见, 孔径为 2.3 μm 时,

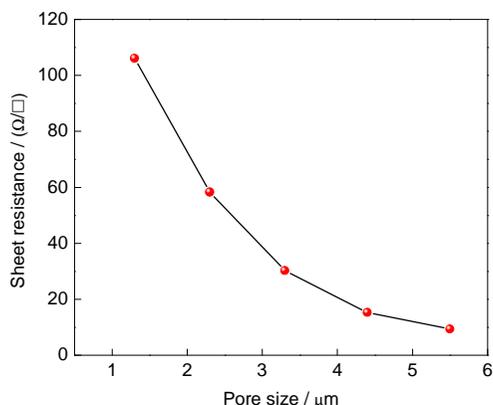


图8 不同孔径Au/TiO₂光催化剂的方块电阻

Fig.8 Sheet resistance of Au/TiO₂ with different pore sizes

反点阵列在TiO₂薄膜表面的高度为49.2 nm.

采用同样的方法分析测量了其它孔径复合薄膜的反点阵列高度,高度与模板中所用PS微球直径的关系如图10所示.可见,随微球直径增大,阵列高度逐渐增大.通过线性拟合分析得到了以下线性方程:

$$H = -2.16 + 17.24d_1 \quad (6)$$

式中, H 为阵列高度,拟合优度为0.99629.

可见,阵列高度与模板所用微球的粒径呈优良的线性关系,且高度均在微球粒径的1/59左右.由于Au反点阵列的微结构是胶体晶体模板形貌的反向复制,而粒径较大的微球之间存在更大的空隙,沉积过程中,Au原子有更大的绕射空间,可以在TiO₂薄膜表面上沉积的更高和更宽.因此,微球直径的增大导致了反点阵列高度与宽度的线性增加.这也是反点阵列的方块电阻随其孔径改变而发生变化的根本原因.

3.4 反点阵列孔径的影响机理

Au反点阵列与TiO₂薄膜复合后,相当于在薄膜表面形成一张致密有序的导电网络.TiO₂颗粒表面的光生载流子可被迅速分离并运输,避免了电子在半导体表面的大量囤积,载流子的流动互用性和光子的利用效率得到增强,因此Au反点阵列可显著提高TiO₂的光催化性能.

图11为反点阵列空洞中的载流子迁移示意图.由于反点阵列孔径的尺寸均为微米量级,而TiO₂颗粒尺寸仅为几十纳米.因此,阵列的空洞中包含了数十甚至上百个TiO₂颗粒,为简便起见,仅以A,B,C和D处TiO₂颗粒的载流子迁移情况为例.可见,空洞中的TiO₂颗粒经紫外光激发后产生电子-空穴对,光生电子需要通过毗邻颗粒的传递扩散才能到达反点阵列.在其传递扩散过程中,B颗粒产生的电子

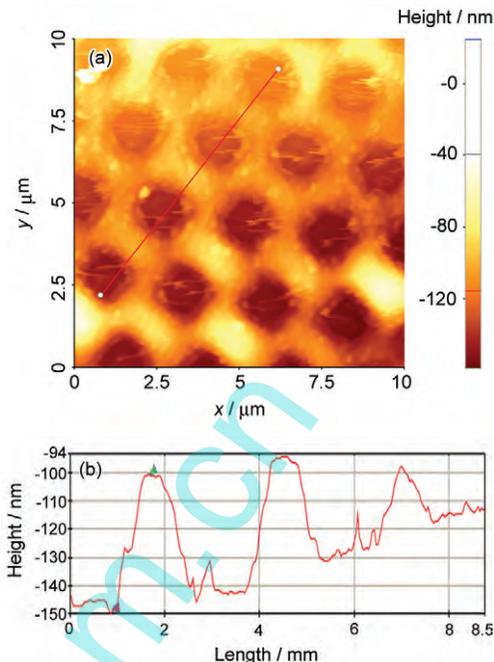


图9 2.3 μm孔径Au/TiO₂复合薄膜的AFM分析

Fig.9 AFM image of Au/TiO₂ with pore size of 2.3 μm (a) and height of antidot arrays along the line in Fig.9a (b)

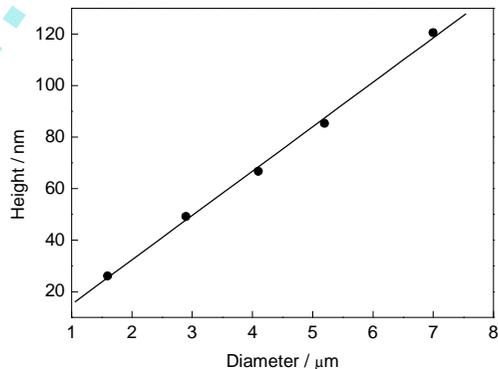


图10 反点阵列高度与模板中PS微球直径的关系

Fig.10 Relationships between height of antidot arrays and diameter of PS particles

很容易与A处产生的空穴复合,C处的电子在运输中也很容易与D颗粒的空穴重新合并,使光能以热能或其它形式的能量散发掉,造成能量损失.只有A和D处的电子可以通过毗邻颗粒到达反点阵列而被收集.由于孔径的增加幅度为微米量级,随着孔径的增大,其中包含的TiO₂颗粒数目以20~30个递增.因此,光生电子在向反点阵列迁徙的过程中,更容易与毗邻颗粒中的空穴复合而损耗.就整体而言,TiO₂薄膜中的载流子复合几率加大,造成的能量损失增加,导致了降解效率和光催化性能降低.另一方面,孔径的增加致使反点阵列的导电性能迅速提升,更有利于电子的传导,增强了载流子的输运效

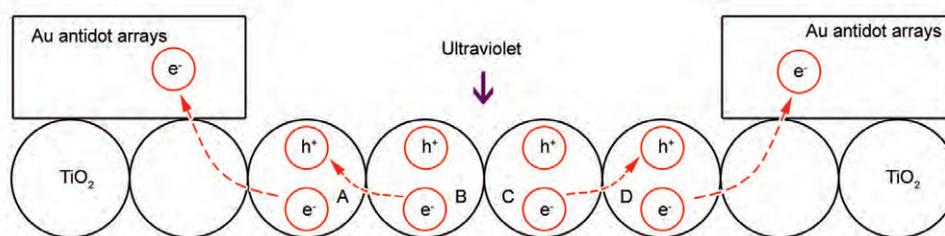


图 11 反点阵列空洞中的载流子迁移示意图

Fig.11 Schematic diagram of charge carrier migration in the pore of antidot arrays

率, 反而使降解效率和光催化性能得以提高. 二者的共同作用导致了复合薄膜的光催化性能随孔径增大而出现先提高后降低的变化规律, 并在孔径为 3.3 μm 时达到最高.

4 结论

(1) Au 反点阵列在 TiO₂ 薄膜表面呈现出高度有序的六方密排结构. 反点阵列的高度和宽度均随着模板中 PS 微球直径的增大而增加, 且具有良好的线性关系. Au 反点阵列在 TiO₂ 薄膜表面的覆盖面积保持恒定, 不随微球粒径的改变而发生变化.

(2) 随着 Au 反点阵列孔径的增大, 复合薄膜对 MB 溶液的降解率表现出先提高后降低的变化规律, 当孔径为 3.3 μm 时达到最高. 复合薄膜对 MB 溶液的降解率均在 80% 以上, 远优于 TiO₂ 薄膜的 58%.

(3) 随着 Au 反点阵列孔径的增加, 方块电阻逐渐减小, 导电性能迅速提升. 增强了反点阵列对载流子的输运效率, 使复合薄膜的降解效率和光催化性能得以提高.

(4) Au 反点阵列孔径的增加, 增大了光生电子向反点阵列迁移过程中的复合几率, 导致了复合薄膜光催化性能的降低.

(5) Au 反点阵列导电性能的变化及阵列空洞中 TiO₂ 颗粒数目的变化共同导致了复合薄膜的光催化性能随孔径增大而出现先提高后降低的变化规律.

参考文献

[1] Chen X, Liu L, Yu P Y, Mao S S. *Science*, 2011; 331: 746
 [2] Wang H Q, Shen H, Ba D C, Wang B W, Wen L S, Chen D. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*, 2005; 18: 194
 [3] Niibe M, Sano K, Kotaka T, Kawakami R, Tomin Aua K, Nakano Y. *J Appl Phys*, 2013; 113: 126101

[4] Li Z G, Miyake S. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 13
 (李铸国, 三宅正司. 金属学报, 2010; 46: 13)
 [5] Zhang M, Lin G Q, Dong C, Wen L S. *Acta Metall Sin*, 2007; 43: 509
 (张敏, 林国强, 董闯, 闻立时. 金属学报, 2007; 43: 509)
 [6] Wang T M, Wang Y. *Mater China*, 2010; 29: 60
 (王天民, 王莹. 中国材料进展, 2010; 29: 60)
 [7] Zhang Y G, Wang Y X. *J Appl Phys*, 2011; 110: 033519
 [8] Zeng Y, Liu J T, Qian W J, Gao J H. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*, 2005; 18: 363
 [9] Wang Y, Zhao D, Ji H, Liu G, Chen C, Ma W, Zhu H, Zhao J. *J Phys Chem*, 2010; 114C: 17728
 [10] Pandikumar A, Murugesan S, Ramaraj R. *Appl Mater Interf*, 2010; 2: 1912
 [11] Zhang Y, Wang Q, Xu J, Ma S. *Appl Surf Sci*, 2012; 258: 10104
 [12] Chiarello G L, Ferri D, Selli E. *J Catal*, 2011; 280: 168
 [13] Lucjan C, Maudalena J, Adam S, Zofia P, Aunieszka W, Stefan W, Marek M. *Appl Catal*, 2013; 130B: 152
 [14] Stepanov A L. *Rev Adv Mater Sci*, 2012; 30: 150
 [15] Adochite R C, Munteanu D, Torrell M, Cunha L, Alves E, Barradas N P, Cavaleiro A, Riviere J P, Le Bourhis E, Eyidi D, Vaz F. *Appl Surf Sci*, 2012; 258: 4028
 [16] Chakravadhanula V S K, Hrkac T, Zaporojtchenko V, Podschun R, Kotnur V G, Kulkarni A, Strunskus T, Kienle L, Faupel F. *J Nanosci Nanotechno*, 2011; 11: 4893
 [17] Wang C, Yin L, Zhang L, Liu N, Lun N, Qi Y. *Appl Mater Interf*, 2010; 2: 3373
 [18] Zhang X, Meng H, Sun T, Zhou C B. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 1394
 (张霞, 孟皓, 孙挺, 周春彬. 金属学报, 2008; 44: 1394)
 [19] Lazau C, Ratiu C, Orha C, Pode R, Manea F. *Mater Res Bull*, 2011; 46: 1916
 [20] Qi H F, Hao W C, Xu H Z, Zhang J Y, Wang T M. *Colloid Polym Sci*, 2009; 287: 243
 [21] Minchitha K U, Geetha Balakrishna R. *Mater Chem Phys*, 2012; 136: 720