

焙烧温度对滑动弧等离子体制备纳米 TiO_2 光催化剂的影响

刘诗鑫, 李小松, 邓晓清, 孙智广, 朱爱民

(大连理工大学 等离子体物理化学实验室, 大连 116024)

摘 要: 采用滑动弧等离子体制备出不同颗粒形貌和锐钛矿相初始含量(f_A)的纳米 TiO_2 粉体。采用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和物理吸附仪对焙烧前后的样品进行表征, 考察了焙烧温度对纳米 TiO_2 的晶相组成、晶体粒径、比表面积(S_{BET})和颗粒形貌的影响。通过光催化氧化亚甲基蓝反应评价样品焙烧后的光催化活性。结果表明, 滑动弧等离子体制备的纳米 TiO_2 的锐钛矿相向金红石相转变温度约为 650°C , 锐钛矿相向金红石相的转变速率取决于焙烧温度、颗粒形貌和锐钛矿相初始含量。随焙烧温度升高, 球形颗粒的锐钛矿晶体粒径略微增大, S_{BET} 缓慢减小; 非球形颗粒的锐钛矿晶体粒径快速增大, S_{BET} 迅速减小。随着 f_A 的增加, 纳米 TiO_2 粉体的光催化表观反应速率常数(k)呈现三种不同的变化趋势: 当 $f_A < 70\%$ 时, k 随之缓慢增加; 当 $70\% \leq f_A < 85\%$ 时, k 随之快速增加; 当 $f_A > 85\%$ 时, k 转为快速降低。

关 键 词: 滑动弧等离子体; 二氧化钛; 光催化剂; 锐钛矿相含量

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Influence of Calcination Temperature on Nano- TiO_2 Photocatalyst Synthesized by Gliding Arc Plasma

LIU Shi-Xin, LI Xiao-Song, DENG Xiao-Qing, SUN Zhi-Guang, ZHU Ai-Min

(Laboratory of Plasma Physical Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: TiO_2 nanopowders with different morphologies and initial anatase contents (f_A) were synthesized by gliding arc plasma. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and physisorption instruments were employed to investigate the effects of calcination temperature on phase composition, crystal size, morphology and specific surface area (S_{BET}) of the TiO_2 nanopowders. Photocatalytic oxidation of methylene blue was utilized to evaluate the activities of calcined TiO_2 nanopowders. The results indicate that the anatase-rutile transformation temperature of as-synthesized TiO_2 nanopowders is around 650°C , and the anatase-rutile transformation rate depends on the calcination temperature, morphology and the initial f_A . With the increase of calcination temperature, the anatase crystal size slightly increases and S_{BET} slightly decreases for spherical particles, while for non-spherical particles, the anatase crystal size increases and S_{BET} decreases rapidly. With the increase of f_A , the variation of photocatalytic apparent rate constant (k) of TiO_2 nanopowder presents three profiles: when f_A is below 70%, k slowly increases; when f_A ranges from 70% to 85%, k rapidly increases; when f_A is beyond 85%, k rapidly decreases.

Key words: gliding arc plasma; TiO_2 ; photocatalyst; anatase content

纳米二氧化钛(TiO_2)具有光催化活性高、化学稳定性好、环境友好和低成本等优点,广泛应用于水和空气中的有机污染物的光催化降解,是最具有应用前景的光催化剂之一^[1-3]。纳米 TiO_2 粉体性能主要受制备方法的影响,许多方法被用于制备纳米 TiO_2 粉体,例如溶胶-凝胶法^[4]、火焰法^[5]、热等离子法^[6]和冷等离子体法^[7]。Liu 等曾采用滑动弧等离子体一步制备高结晶度纳米 TiO_2 粉体^[8]。滑动弧等离子体兼有热等离子体和非热等离子体的优点,具有弧通道温度高和快速自冷却等特点。弧通道内温度高于 TiO_2 熔点, TiO_2 由熔融小液滴快速冷却结晶生成球形颗粒;而弧通道弥散区及其外围的气体温度远低于 TiO_2 熔点,生成非球形 TiO_2 晶体颗粒。改变等离子体能量密度(SEI)可制备出不同锐钛矿相含量和颗粒形貌的纳米 TiO_2 粉体。

本工作采用滑动弧等离子体法制备出不同锐钛矿相含量和颗粒形貌的纳米 TiO_2 粉体,考察锐钛矿相含量、晶体粒径、比表面积和颗粒形貌随焙烧温度的变化。在不同 SEI 条件下制备的样品经焙烧后,获得一系列晶体粒径和比表面积相近而晶相组成不同的纳米 TiO_2 粉体,用紫外光催化氧化亚甲基蓝实验评价其光催化活性,分析晶相组成对纳米 TiO_2 粉体光催化活性的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

滑动弧放电等离子体法合成纳米 TiO_2 粉体的反应装置见文献[8]。电源频率为 5 kHz 的交流高压施加于高压电极,干空气沿石英管切线方向进入反应器并形成旋转气流。旋转气流推动弧通道沿圆形电极快速滑动。在 50℃ 的水浴温度下,由雾化器将四异丙醇钛(TTIP, J&K Scientific, 98%)雾化为气溶胶,100 sccm 的氮气携带 TTIP 气溶胶进入等离子体区。改变放电功率($P_{\text{discharge}}$)和气体流量(F_{air}),在不同 SEI 条件下制备样品,实验条件如表 1 所示。

将样品放入马弗炉中,分别在空气气氛中,550、650、750 和 850℃ 焙烧 2 h,然后随炉自然冷

却至室温。焙烧后的样品标记为 $Sn-X$,例如 550℃ 焙烧后的 S1 标记为 S1-550。

1.2 表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-2500PC)对样品进行相组成分析,工作电压为 40 V,电流为 100 mA,扫描速度为 2°/min,扫描范围为 20°~70°。根据 Spurr 和 Myers^[9]建立的公式对样品的晶相组成进行计算,

$$f_A = \frac{1}{1 + 1.265 \frac{I_R}{I_A}}$$

式中 f_A 为锐钛矿相的质量含量, I_A 为锐钛矿相 (101) 峰强, I_R 为金红石相 (110) 峰强。通过谢乐公式计算锐钛矿相(d_A)和金红石相(d_R)的晶体粒径,

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

式中 d 为晶体粒径, K 为常数(0.89), λ 是 X 射线波长, β 为衍射峰半高宽, θ 为衍射角。采用透射电镜(TEM, Tecnai G2 Spirit, FEI) 观察样品形貌和颗粒粒径。采用物理吸附仪 (NOVA2200e, Quantachrome)测定粉体在液氮温度下的氮气吸附-脱附曲线,用 BET 法计算得到粉体的比表面积(S_{BET})。

1.3 光催化活性测试

在 XPA-VII 光催化装置(南京胥江机电厂)内通过光催化氧化亚甲基蓝(MB)实验对样品的光催化活性进行评价。以 300 W 高压汞灯为光源,通过 365 nm 带通滤光片获得 365 nm 的紫外光。通过冷却装置将反应温度控制在(24±1)℃,分别在 5 支石英试管内加入 5 mg 样品和 5 mL 去离子水,超声分散 10 min,然后分别加入 40 mL,浓度为 15 μmol/L (5.6 ppm)的 MB 溶液。为了达到吸脱附平衡,光照前在避光条件下将悬浮液磁力搅拌 20 min,测定其中一支试管的溶液浓度,该浓度为初始浓度(C_0)。其余 4 支放入光催化装置内,紫外光照射,每隔 1 min 取一支试管内溶液检测浓度(C_t)。测定溶液浓度前,悬浮液首先在离心分离器内以 12000 r/min 进行 20 min 固液分离,然后通过 SP-756P 分光光度计测定清液在 664 nm 的吸光度。根据 MB 浓度与吸光度的关系曲线得到紫外光催化后的溶液浓度(C)。

2 结果与讨论

图 1 显示滑动弧等离子体法制备的 TiO_2 为纳米粒子。样品 S1(图 1(a))的颗粒形貌以球形为主,样品 S5(图 1(b))的颗粒形貌以非球形为主。随着 SEI 减小,颗粒粒径减小,颗粒形貌由球形向非球形转变,这与滑动弧等离子体的特点相关。弧通道内气

表 1 样品的制备条件

Table 1 Synthesized conditions of samples

Sample	$F_{\text{air}} / \text{slm}$	$P_{\text{discharge}} / \text{W}$	$SEI / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
S1	1.7	75.8	56.6
S2	1.7	85.0	63.5
S3	1.7	94.6	70.6
S4	2.1	87.3	53.3
S5	3.0	88.1	38.2

体温度高于 TiO₂ 熔点, TTIP 蒸汽在弧通道内被氧化生成熔融 TiO₂ 小液滴, 在高速气流的冷却作用下, 小液滴快速冷却生成球形颗粒(气-液-固机制); 而弧通道弥散区及其外围区的温度远低于 TiO₂ 熔点, 在该区氧化生成的气态 TiO₂ 分子团簇, 遵循气-固生长机制形成非球形颗粒^[8]。当 *SEI* 高于 56.6 kJ/mol, 绝大部分 TiO₂ 经由气-液-固机制生成, 颗粒形貌以球形为主。降低 *SEI*, 弧通道收缩, 气体温度降低, TiO₂ 主要经由气-固机制生成, 颗粒形貌以非球形为主。

图 2 为样品 S1 和 S5 经不同温度焙烧后产物的 XRD 图谱, 其中 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.0° 、 37.8° 、 38.5° 、 48.0° 、 53.9° 、 55.1° 和 62.7° 分别对应锐钛矿相的(101)、(103)、(004)、(112)、(200)、(105)、(211)和(204)晶面, 而 $2\theta = 27.4^\circ$ 、 36.0° 、 41.2° 和 54.3° 分别对应金红石相的(110)、(101)、(111)和(211)晶面。所有样品的 XRD 谱图中均未发现板钛矿相特征谱峰。随着焙烧温度升高, 样品的锐钛矿相特征峰的峰强逐渐减弱, 金红石相的特征峰的峰强逐渐增强。当焙烧温度升至 850℃, XRD 谱图中只有金红石相的特征峰。

图 3 显示焙烧温度对样品锐钛矿相含量(f_A)的影响。样品的 f_A 随着 *SEI* 增加而增加, 这是由于气-液-固机制更有利于生成锐钛矿相^[8]。550℃焙烧后, 样品 S1~S5 的 f_A 几乎保持不变, 证明样品 S1~S5 已经完全晶化, 不存在无定形 TiO₂^[10]。650℃焙烧后, 样品 S1、S2、S3、S4 和 S5 的 f_A 分别由 78.4%、81.2%、88.0%、74.7% 和 64.6% 减少到 77.2%、77.6%、85.1%、73.4% 和 35.7%。少量锐钛矿相转变为金红石相, 表明滑动弧等离子体制备的纳米 TiO₂ 的相变温度约为 650℃,

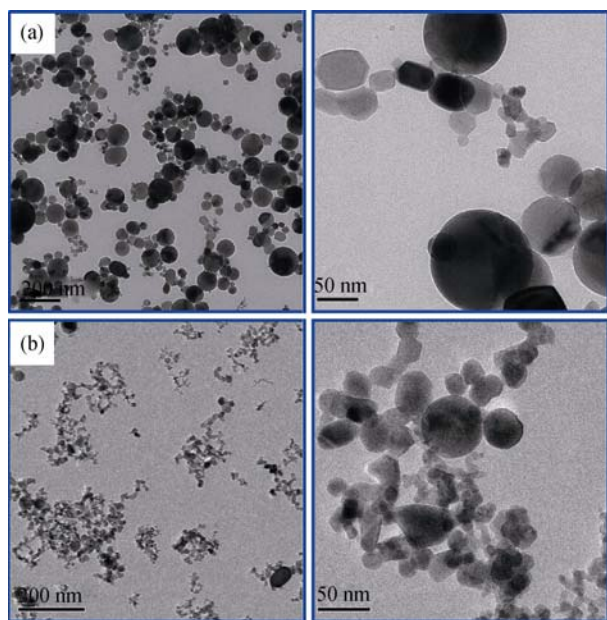


图 1 样品(a)S1 和(b)S5 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of sample S1(a) and sample S5(b)

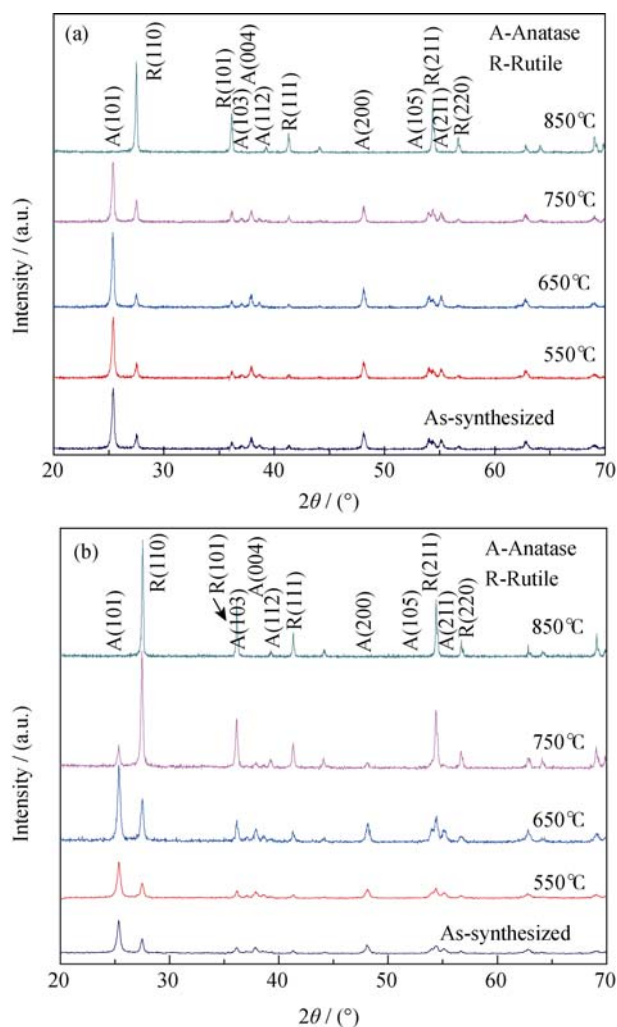


图 2 样品(a)S1 和(b)S5 经不同温度焙烧后产物的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the products of (a) S1 and (b) S5 calcined at different temperatures

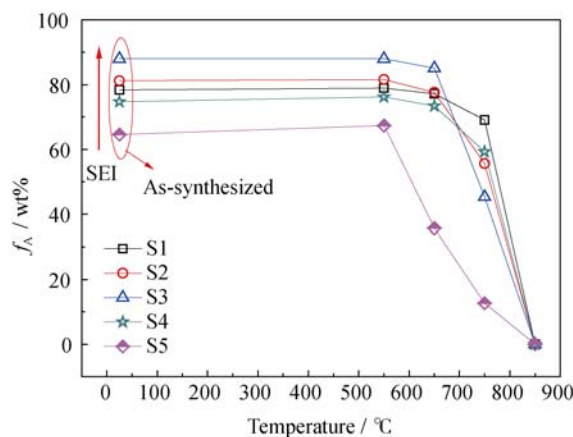


图 3 焙烧温度对样品锐钛矿相含量(f_A)的影响

Fig. 3 Effect of calcination temperature on anatase content (f_A) of the samples

稍高于 P25 的相变温度(500~600℃)^[11-12]。由图 3 可知, 相同焙烧温度下, 样品的锐钛矿相向金红石相的转变速率不同: $S5 > S3 > S4 > S2 > S1$ 。根据“界面成核和晶核生长”模型^[13], 金红石相晶核首先在两个锐钛矿相晶

粒的接触界面处生成,随着晶核快速生长,锐钛矿相晶粒转变为金红石相。相转变速率取决于焙烧温度、锐钛矿相颗粒接触面积和 f_A 。相同焙烧温度下,颗粒接触面越大, f_A 越高,相转变速率越快。非球形颗粒的接触面远大于球形颗粒,因此样品 S5 的相转变速率明显快于样品 S1~S4。而样品 S3 的 f_A 大于样品 S2 和 S1,所以样品 S3 的相转变速率快于样品 S2 和 S1。

焙烧温度对样品晶体粒径的影响见图 4。焙烧前,样品 S1~S5 的 d_A 分别为 30.2、30.8、32.8、28.6 和 22.8 nm。随着焙烧温度升高,样品 S1、S2 和 S3 的 d_A 缓慢增大,而样品 S4 和 S5 的 d_A 较快增大。样品 S1~S5 的 d_R 稍大于其 d_A ,随着焙烧温度升高, d_R 先缓慢增大后快速增大。当锐钛矿相完全转变为金红石相,样品 S1、S2 和 S3 的 d_R 增大到约 50 nm,而样品 S4 和 S5 的 d_R 增大到约 56 nm。显然,高 SEI 条件下制备的纳米 TiO_2 的晶体粒径的热稳定性要高于低 SEI 条件下制备的纳米 TiO_2 。

由图 5 可以看出,随着焙烧温度升高,样品 S1-S3 的 S_{BET} 缓慢减小,而样品 S4 和 S5 的 S_{BET} 快速减小。样品 S1-S3 比 S4 和 S5 具有更好的抗烧结性,这应与样品的颗粒形貌相关。根据粉末烧结理论,固相烧结从接触面开始,接触面越小,抗烧结性越好。球形颗粒间的接触面远小于非球形颗粒,抑制了颗粒在高温下的团聚烧结^[14-15]。图 6 为样品

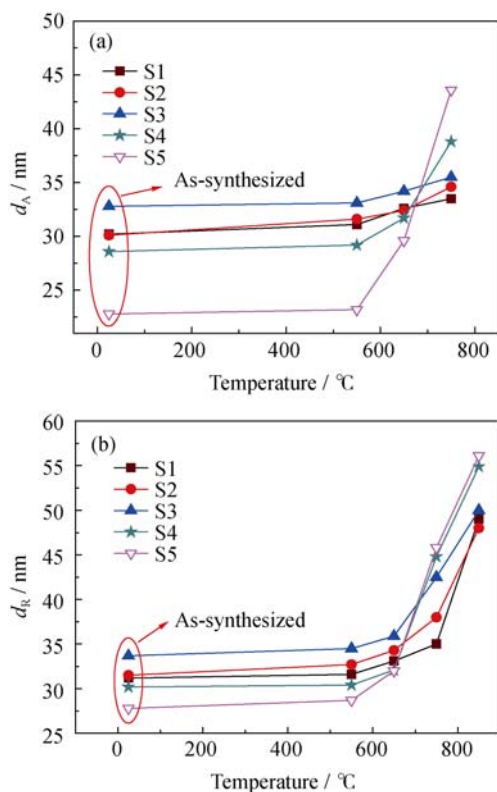


图 4 焙烧温度对样品晶体粒径(a) d_A 和(b) d_R 的影响
Fig. 4 Effect of calcination temperature on (a) d_A and (b) d_R of the samples

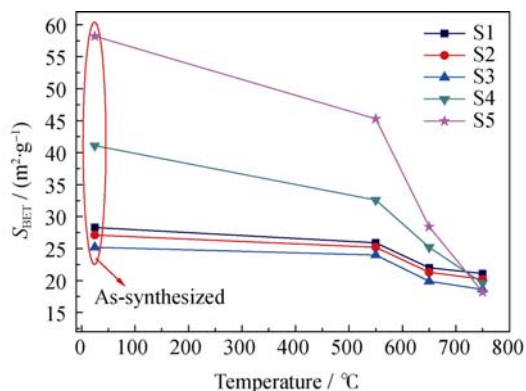


图 5 焙烧温度对样品比表面积的影响
Fig. 5 Effect of calcination temperature on specific surface area of the samples

S1-750 和 S5-750 的 TEM 照片。图 6(a)显示,样品 S1-750 的颗粒形貌呈近似球形,与 S1 (图 1(a))相比,颗粒粒径稍微增大。而与样品 S5 (图 1(b))相比,样品 S5-750 (图 6b)的颗粒粒径显著增大。显然,非球形颗粒比球形颗粒在高温下更易烧结长大,因此样品 S5 的 S_{BET} 随焙烧温度升高而快速减小。

为了分析晶相组成对 TiO_2 光催化活性的影响,文献^[16-20]通过高温焙烧无定形或锐钛矿相 TiO_2 获得一系列不同晶相组成的样品。然而,高温焙烧在改变 TiO_2 晶相组成的同时,也明显地改变了样品的晶体粒径和比表面积,因此,难以直接分析晶相组成对 TiO_2 光催化活性的影响^[21-22]。而上述表征结果显示,高温焙烧在改变滑弧等离子体制备的 TiO_2 晶相组成的同时,晶体粒径和比表面积仅稍微改变,这有利于直接分析晶相组成对光催化活性的影响。

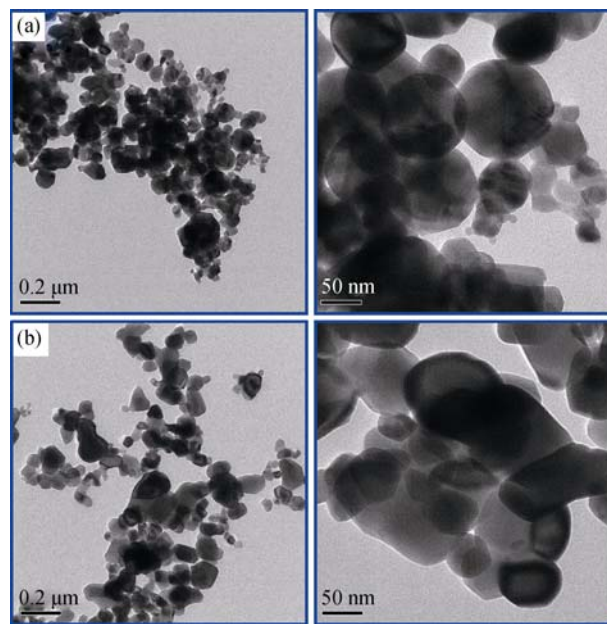


图 6 样品(a)S1 和(b)S5 经 750°C 焙烧后产物的 TEM 照片
Fig. 6 TEM images of samples (a) S1 and (b) S5 calcined at 750°C

图7显示 $-\ln(C/C_0)$ 随光照时间近似呈线性变化, 表明纳米 TiO₂ 光催化氧化 MB 为准一级反应。所有样品在 850℃ 焙烧后, k 约为 0.02 min^{-1} , 表明金红石相没有或只有很弱的紫外光催化活性。图7显示, 随着焙烧温度升高, 表观速率常数(k)随之逐渐减小。但图7(c)显示样品 S3-X 的 k 随着焙烧温度升高先稍有增加后转而降低。值得注意的是, S1-650 和 S2-650 的 f_A 和 S_{BET} 相近(见图3和图5), k 分别为 0.252 min^{-1} (图7(a))和 0.249 min^{-1} (图7(b)), 两者几乎相同; S4-550 与 S1-650 的 f_A 相近, 但 S4-550 的 S_{BET} 大于 S1-650 (见图5), S4-550 的 k (0.280 min^{-1})也高于 S1-650。这表明在晶体粒径和 S_{BET} 相近的情况下, 光催化活性才可直接与 TiO₂ 晶相组成相关联。

图8为反应速率常数 k 随 f_A 的变化曲线, 根据 k 的变化趋势, 可将曲线分为 I ($f_A < 70\%$)、II ($f_A = 70\% \sim 85\%$) 和 III ($f_A > 85\%$) 三个区域。当 $f_A < 70\%$, k 随着 f_A 增加而缓慢增加。锐钛矿相是 TiO₂ 的光催化活性相, 而金红石相因光生电子和空穴的复合速率太快(其复合速率是锐钛矿相的 10 倍)^[23], 几乎没有光催化活性, 因此, k 随 f_A 增加而慢速增

加。当 $70\% < f_A < 85\%$, 随着 f_A 增加, k 快速增加。当 f_A 为 85% 时, k 达到最大值。这可能是因为锐钛矿相和金红石相之间的协同效应提高了 TiO₂ 的光催化活性。协同效应首次由 Bickley 等^[24]提出, 许多研究者证实了锐钛矿相和金红石相之间存在协同效应, 但由于制备方法不同, 报道中锐钛矿相与金红石相最佳比值存在较大差异^[16, 22, 25-27]。Hurum 等^[28]采用电子顺磁共振(EPR)技术对锐钛矿相和金红石相之间的协同效应进行研究, 发现金红石相的光生电子会转移到锐钛矿相的导带, 而光生空穴仍保留在金红石相中, 这促进了光生电子和空穴的分离, 提高了 TiO₂ 的光量子产率。当 $f_A > 85\%$, k 随着 f_A 增加而快速降低。随着金红石相含量的减少, 金红石相与锐钛矿相之间的协同效应减弱, 光催化活性降低。

3 结论

采用滑动弧等离子体法制备出不同颗粒形貌和锐钛矿相含量的纳米 TiO₂ 粉体, 其锐钛矿相向金红石相的转变温度约为 650℃。锐钛矿相初始含量和

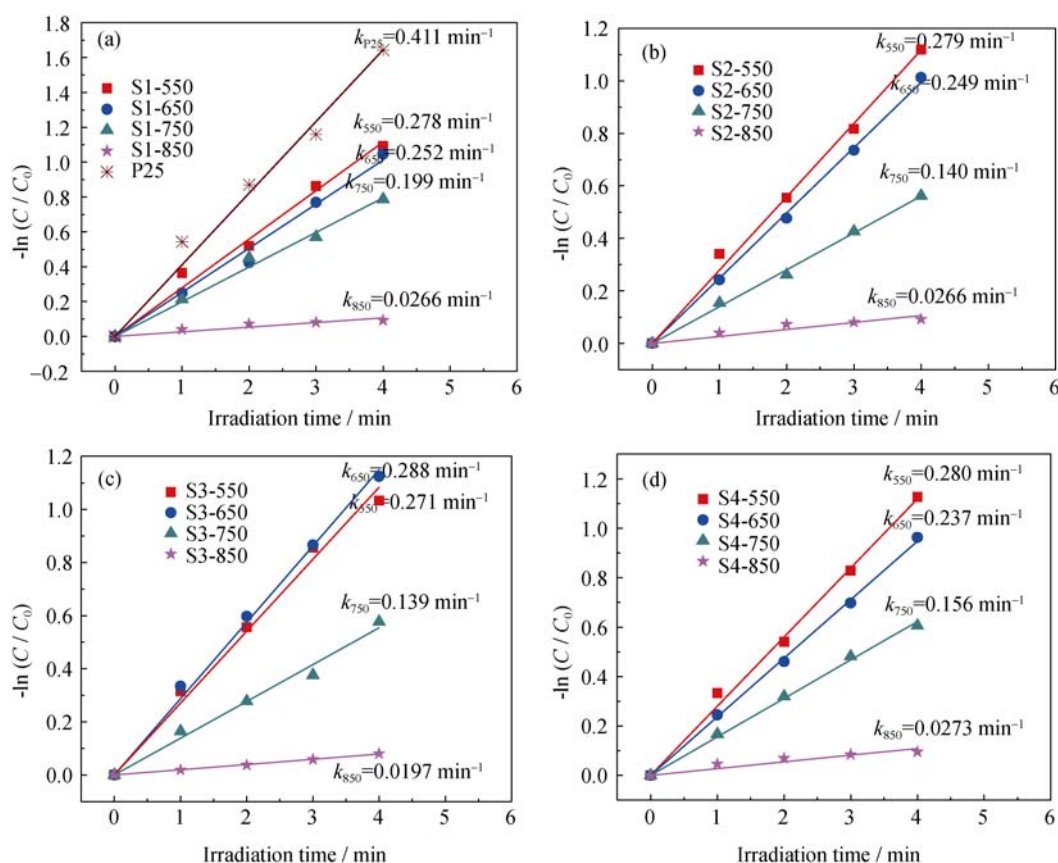


图7 (a)S1、(b)S2、(c)S3 和(d)S4 经不同温度焙烧产物的 $-\ln(C/C_0)$ 与紫外光照射时间的关系

Fig. 7 $-\ln(C/C_0)$ versus UV irradiation time for the products from (a) S1, (b) S2, (c) S3 and (d) S4 calcined at different temperatures

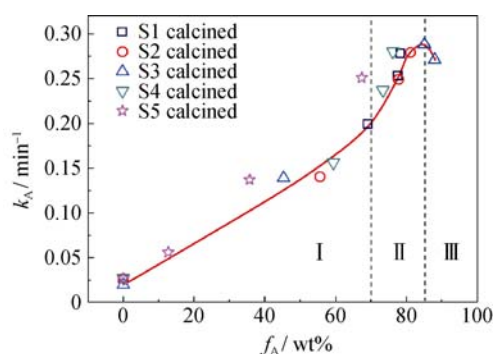


图8 反应速率常数(k)随锐钛矿相含量(f_A)的变化

Fig. 8 Apparent rate constant (k) versus anatase content (f_A)

颗粒形貌是影响相转变速率的关键因素。相同焙烧温度下,锐钛矿相初始含量越高,非球形颗粒越多,相转变速率越快。球形颗粒的比表面积随着焙烧温度升高缓慢减小,而非球形颗粒的比表面积随着焙烧温度升高快速减小。当 $f_A < 70\%$,光催化表观速率常数 k 随着锐钛矿相含量增加而慢速增加。当 $70\% < f_A < 85\%$ 时, k 随之快速增加;当 $f_A > 85\%$ 时, k 转为随之快速降低。

参考文献:

- NAKATA K, FUJISHIMA A. TiO_2 photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 2012, **13**(3):169–189.
- MUNEER M, BAHNEMANN D. Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of two selected pesticide derivatives, terbacil and 2,4,5-tribromoisimidazole, in aqueous suspension. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2002, **36**(2):95–111.
- ZHANG QING-HONG. Progress on TiO_2 -based nanomaterials and its utilization in the clean energy technology. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1):1–10.
- MACWAN D P, DAVE P N, CHATURVEDI S. A review on nano- TiO_2 Sol-Gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, 2011, **46**(11):3669–3686.
- AKURATI K K, VITAL A, FORTUNATO G, et al. Flame synthesis of TiO_2 nanoparticles with high photocatalytic activity. *Solid State Sciences*, 2007, **9**(3/4):247–257.
- LI J G, KAMIYAMA H, WANG X H, et al. TiO_2 nanopowders via radio-frequency thermal plasma oxidation of organic liquid precursors: synthesis and characterization. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**(4):423–428.
- NIE LH, Shi C, Xu Y, et al. Atmospheric cold plasmas for synthesizing nanocrystalline anatase TiO_2 using dielectric barrier discharges. *Plasma Processes and Polymers*, 2007, **4**(5):574–582.
- LIU S X, LI X S, ZHU X B, et al. Gliding arc plasma synthesis of crystalline TiO_2 nanopowders with high photocatalytic activity. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013, **33**(5):827–838.
- SPURR RA, MYERS H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. *Analytical Chemistry*, 1957, **29**(5):760–762.
- DENG XIAO-YAN, CUI ZUO-LIN, DU FANG-LIN, et al. Thermal analysis characterization of nanosized TiO_2 . *Journal of Inorganic Materials*, 2001, **16**(6):1089–1093.
- PORTER J F, LI Y G, CHAN C K. The effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of Degussa P-25 TiO_2 . *Journal of Materials Science*, 1999, **34**(7): 1523–1531.
- QI F, MOISEEV A, DEUBENER J, et al. Thermostable photocatalytically active TiO_2 anatase nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, **13**(3):1325–1334.
- ZHANG H Z, BANFIELD J F. New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles. *American Mineralogist*, 1999, **84**(4):528–535.
- LEE G W, CHOI S M. Thermal stability of heat-treated flame-synthesized anatase TiO_2 nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 2008, **43**(2):715–720.
- 果世驹. 粉末烧结理论. 北京: 冶金工业出版社, 1998:23–33.
- ZACHARIAH A, BAIJU KV, SHUKLA S, et al. Synergistic effect in photocatalysis as observed for mixed-phase nanocrystalline titania processed via Sol-Gel solvent mixing and calcination. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(30): 11345–11356.
- OHNO T, TOKIEDA K, HIGASHIDA S, et al. Synergism between rutile and anatase TiO_2 particles in photocatalytic oxidation of naphthalene. *Applied Catalysis A-General*, 2003, **244**(2): 383–391.
- NAIR R G, PAUL S, SAMDARSHI S K. High UV/visible light activity of mixed phase titania: a generic mechanism. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(7): 1901–1907.
- CARNEIRO J T, SAVENIJE T J, MOULIJN J A, et al. How phase composition influences optoelectronic and photocatalytic properties of TiO_2 . *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(5): 2211–2217.
- BAKARDJIEVA S, SUBRT J, STENGL V, et al. Photoactivity of anatase-rutile TiO_2 nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2005, **58**(3/4):193–202.
- KHO YK, IWASE A, TEOH WY, et al. Photocatalytic H_2 evolution over TiO_2 nanoparticles. The synergistic effect of anatase and rutile. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(6): 2821–2829.
- SU R, BECHSTEIN R, SO L, et al. How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO_2 . *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(49):24287–24292.
- RIEGEL G, BOLTON JR. Photocatalytic efficiency variability in TiO_2 particles. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, **99**(12): 4215–4224.
- BICKLEY R I, GONZALEZ-CARRENO T, LEES J S, et al. A structural investigation of titanium-dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, **92**(1):178–190.
- KAWAHARA T, KONISHI Y, TADA H, et al. A patterned TiO_2 (anatase)/ TiO_2 (rutile) bilayer-type photocatalyst: effect of the anatase/rutile junction on the photocatalytic activity. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2002, **114**(15): 2935–2937.
- KOMAGUCHI K, NAKANO H, ARAKI A, et al. Photoinduced electron transfer from anatase to rutile in partially reduced TiO_2 (P-25) nanoparticles: an ESR study. *Chemical Physics Letters*, 2006, **428**(4/6):338–342.
- YAN M C, CHEN F, ZHANG J L, et al. Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(18): 8673–8678.
- HURUM D C, AGRIOS A G, GRAY K A, et al. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO_2 using EPR. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(19): 4545–4549.