氧气热处理的 TiO₂ 纳米管阵列光电催化降解亚甲基 蓝的研究

张溪'廖雷^{1*} 凌云汉² 谭爱苗¹ 赵成根¹ 赵非超¹

(1. 桂林理工大学环境工程与保护评价广西重点实验室,桂林 541004; 2. 清华大学材料科学与工程系,北京 100084) 摘要:采用原位阳极氧化法在 Ti 基底上制备了高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜,SEM 图像表明 TiO₂ 纳米管定向排列整齐,分布 均匀,其管径范围在 70~100 nm. XRD 结果证明,阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管为无定型晶型,经退火后为具有良好光催化活性 的锐钛矿型.以亚甲基蓝(methylene blue)为目标物研究了 TiO₂ 纳米管光电催化性能及影响因素,结果表明,以0.1 mol/L NaCl 为电解质,在氧气热处理气氛下,外加偏压为0.5 V_xpH = 3.25_x光照强度为1 000 μ W/cm²、纳米管薄膜表面积为2 cm × 2 cm且 MB 初始浓度为10 mg/L的条件下,TiO₂纳米管阵列薄膜光电催化降解 MB 的降解效率可达 99.56%.电化学阻抗谱分析显示,光电催 化降解过程的速控步骤均为表面反应步骤,外加偏压减小了界面电荷转移阻抗,提高了光生载流子的分离效率.

关键词:二氧化钛;纳米管阵列;电化学阳极氧化;光电催化;亚甲基蓝

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011) 11-3372-07

Research of the Photoelectrocatalysis Degradation of Methylene Blue of TiO₂ Nanotube Array Films Annealed in Oxygen Atmospheres

ZHANG Xi¹ ,LIAO Lei¹ ,LING Yun-han² ,QIN Ai-miao¹ ,ZHAO Cheng-gen¹ ,ZHAO Fei-chao¹

(1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Engineering and Protecting Assessment , Guilin University of Technology , Guilin 541004 ,

China; 2. Department of Materials Science and Engineering ,Tsinghua University ,Beijing 100084 ,China)

Abstract: Well-aligned and uniform titanium dioxide nanotube arrays were fabricated *in situ* on titanium substrate by electrochemical anodic oxidation. SEM images indicate that the TiO₂ nanotubes are well organized into high-density uniform arrays ,with diameter ranging in size from 70 to 100 nm. The XRD patterns show that the sample fabricated by anodic oxidation is amorphous without being annealed. As the 500 °C annealed sample crystallized in the anatase phase ,which is in good photocatalytic activity. In quartz glass reactor ,the photoelectrocatalytic degradation of MB in aqueous solutions as well as the effect factors and then to 0.1 mol /L NaCl as the electrolyte , under with in oxygen atmospheres annealed the applied bias is 0.5 V and has a pH = 3.25 ,light intensity is 1 000 μ W/cm² and the surface area of nano-tube array film conditions ,will help to improve the TiO₂ nanotubes array film photoelectrocatalysis degradation of MB degradation efficiency is 99.56% . The results of EIS analyses revealed that the surface reaction step was the only rate limiting step either for the photoelectrocatalytic process. The extra bias potential could decrease the values of the electron-transfer resistance and increase the separation efficiency of photogenerated electron-hole pairs.

Key words: titanium dioxide; nanotube array; electrochemical anodic oxidation; photoelectrocatalysis; methylene blue

1972 年 Fujishima 等^[1] 发现光照 TiO₂ 半导体电 极有分解水的现象,特别是 1976 年 Carey 等^[2] 报道 了在紫外光照射下,TiO₂ 电极可降解各种难降解有 机化合物以来,TiO₂ 以其活性高、热稳定性好、抗光 氧化性强和价格便宜等特点而成为最受关注的光催 化剂,其中纳米 TiO₂ 光催化作为一种水处理的高级 氧化技术而广泛用于环保领域.然而 TiO₂ 的光生电 子和空穴容易复合,导致其光催化效率较低.为了提 高光催化量子效率,人们对 TiO₂ 纳米管阵列进行非 金属掺杂、金属离子掺杂、半导体修饰以及贵金属沉 积等以提高其对可见光的响应并改善其光催化性 能^[3-5].2001 年,有研究组^[6] 首次在含氟离子的电 解液中成功制备出分布均匀、整齐有序的 TiO₂ 纳米 管阵列. Wang 等^[7] 采用 HF、NH₄F 和乙二醇作为电 解液 通过阳极氧化制备出的 TiO₂ 纳米管阵列管壁 光滑.实践证明 ,TiO₂ 纳米管比其它形式的 TiO₂ 具 有更好的光催化、光电解以及光电转换等性能^[8]. 自 Fujishima 等^[1]提出电化学辅助光催化技术即光 电催化以来 ,许多研究者应用此技术以 TiO₂ 薄膜为 光阳极对水中的有机污染物如氯苯酚、染料和有机 酸等在紫外光照下进行降解^[9,10] ,取得了较好的效 果. 近年来 ,利用电化学阳极氧化法在 Ti 基体上制

收稿日期:2010-12-11;修订日期:2011-01-06

基金项目:国家自然科学基金项目(50968005,10876017,10776017, 21063005)

作者简介:张溪(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境材 料,E-mail:zhangxispring@126.com

^{*} 通讯联系人 , E-mail: liaolei@ glite. edu. cn

得的 TiO, 纳米管阵列电极已经引起了人们极大的 关注,与纳米TiO2薄膜相比,TiO2纳米管阵列具有 比表面积和量子阱效应高,纳米管尺寸、形貌和结构 可控 阵列层与基体结合强度高等优点 并已成功地 应用于光电催化降解有机污染物[11] ,获得了一些有 价值的研究结果. 曹长春等^[12] 以紫外光为光源,研 究了活性艳红在不同条件下的降解行为.结果表明, 只在单独的电场作用下溶液中活性艳红的浓度会有 一定程度的降低,而且随着电压值的升高,降低速率 就越快.刘惠玲等^[13]研究表明在有外加电压下若丹 明 B 的降解速率明显增加,在最初2 h外加偏压使若 丹明 B 的去除率较无外加偏压条件下增加约 50%. 张溪等^[14]研究了不同热处理气氛对 TiO, 纳米管阵 列薄膜光电催化性能的影响 结果表明在氧气热处理 气氛下光电催化性能最好. 孟耀斌等[15] 研究指出 提 高光强虽然可以增加光催化降解速率 但会降低其能 量利用率.如何选择合适的光强既能顾及反应速度又 能充分利用能量是一个有待解决的问题.目前,对 TiO,纳米管阵列的光电性能和光电催化性能的研究 及其机制的探讨也是该领域的研究重点 而用电化学 阻抗技术对相关机制进行揭示尚在起步阶段.

为此,本研究首先采用阳极氧化法制备 TiO₂ 纳 米管薄膜光催化电极,考察在氧气热处理气氛下 TiO₂ 纳米管阵列电极的光电化学活性,在此基础 上,以难生物降解的亚甲基蓝作为目标污染物,对 TiO₂ 纳米管阵列的光电性能、光电催化活性及影响 降解效率的因素进行探讨,利用电化学阻抗技术对 其光电催化性能进行研究,以期为光电催化技术的 工业化应用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 TiO₂ 纳米管的制备与表征

金属钛箔纯度 >99.6% ,厚度为 0.15 mm;将钛 箔剪切成 2 cm × 2 cm 大小,然后分别在丙酮、乙醇 和去离子水中超声 10 min ,取出钛箔放在空气中风 干.为了改善纳米管的表面质量,本文采用二次阳极 氧化法,即在一次氧化反应完成后将制备好的 TiO₂ 纳米管放入 HF: HNO₃: H₂O = 1:3:6的混合酸液中 浸泡 3 s 取出,迅速放到去离子水中超声直至薄膜 脱落,然后将脱膜后光亮的钛片再进行第二次氧化, 得到表面整齐均匀的纳米管.在阳极氧化过程中以 钛箔为阳极,石墨为阴极.第一次阳极氧化电解液是 0.5%(质量分数) NH₄F + 5%(体积分数) H₂O 的 乙二醇溶液;反应条件为: 电压 50 V,时间 15 min. 第二次阳极氧化电解液是 0.5% (质量分数) NH₄F +10% (体积分数) H₂O + 0.2% HF 的乙二醇溶液; 反应条件为: 电压50 V,时间 25 min. 第二次阳极氧 化完成后 将样品放在马弗炉里以10℃/min从室温 升到 500℃,分别在 O₂ 中保温1 h,然后冷却到室 温,即得结晶的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜,用在光电催 化降解 MB 反应中. 以下实验所用的 TiO₂ 纳米管均 是在氧气气氛热处理后的样品.

采用德国 Bruker AXS 公司的 D8-Advance 型 X 射线衍射仪分析样品的晶型结构 ,测定条件为:室温 Cu $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.154$ 18 nm) ,靶电压 40 kV ,靶电 流 40 mA ,扫描范围 10°~80°(2 θ) ,步长 0.02°.

1.2 光电催化性能测试

用 Zahner IM6e 电化学工作站三电极系统(如 图 1) 进行 TiO₂ 纳米管光电催化降解 MB 的实验,其 中工作电极为氧气中热处理的 TiO₂ 纳米管,大小为 2 cm × 2 cm,对电极为 Pt,参比电极为饱和甘汞,光 源用 CMH-250 金属卤素灯(主光谱有效范围在 350~450 nm之间,照度约为 100 mW/cm²),用 10 mg/L MB 溶液为目标降解物.采用 ST-86L 弱光 照度计(验光仪专用) 对本实验弱光到强光进行准 确的照度测量.利用紫外-可见吸收谱对纳米管薄膜 的光吸收和 MB 溶液的降解效率进行分析.所用仪 器型号为UV2100,波长范围 190~850 nm,分辨率 0.1 nm.电化学阻抗测试的交流扰动电位10 mV,频 率范围为1 mHz~10⁵ Hz.



2 结果与分析

2.1 TiO₂ 纳米管的表征分析

图 2 为未热处理和在氧气中热处理的 TiO₂ 纳 米管阵列薄膜的 XRD 衍射图. 从中可以看出,未经 热处理的 TiO₂ 纳米管仅有 Ti 基体的衍射峰 (40.17°、52.98°、62.96°、70.62°和 76.21°),说明 该薄膜为无定形.但经过氧气热处理的样品会有明 显的 TiO₂ 晶型衍射峰,主要物相为锐钛矿相,在 25.35°处出现特征峰,属于(101)晶面的衍射峰.





图 3 为 2 次阳极氧化并经氧气热处理获得的 TiO₂ 纳米管典型扫描电镜(SEM)照片,从中可以看 出样品表明呈现出高度有序、规整的 TiO₂ 纳米管阵 列结构,管径约 100 nm,管长约为 2 μm.



图 3 TiO₂ 纳米管的 SEM 照片 Fig. 3 SEM image of TiO₂ nanotubes

2.2 TiO_2 纳米管光电性能的研究

图 4(a)为 TiO₂ 纳米管阵列电极在光照和暗态 下的 Nyquist 图 ,从中可以看出 ,光照条件下 TiO₂ 纳 米管阵列电极的阻抗值相对暗态条件大幅度减小 , 这是由于在该条件下,TiO₂纳米管阵列电极表面产 生大量的光生载流子,在相同的频率下,图上阻抗环 半径小的曲线对应的电容常数大,产生的法拉第电 流的阻抗值较小,因此在电极上面发生反应比较容 易,需要克服的能垒比较小,电极反应速率加快.已 有的研究表明,Nyquist 图上的圆弧半径对应着电荷 转移电阻和光生电子-空穴对的分离效率,圆弧半径 越小,光催化反应进行得越快.

在相同的测试条件下,对 TiO₂ 纳米管阵列电极 施以 0.5 V 偏压,测定其在偏压下的阻抗.图 4(b) 为光照和光电协同作用下 TiO₂ 纳米管阵列电极的 Nyquist 图.从中可以看出,施加偏压后阻抗圆弧变 小,阻抗值明显减小,说明对光阳极施加一定的阳极 偏压更有利于光生电子-空穴对的分离.







2.3 TiO₂ 纳米管光电催化性能的研究

2.3.1 电化学过程、直接光解、光催化、光电催化对 MB 降解的比较

图 5 所示是 MB 的电化学降解、直接光解、以及

在 TiO₂ 纳米管的光催化降解、TiO₂ 纳米管电极光电 催化降解中 MB 降解效率的比较. 亚甲基蓝的起始 浓度均为 10 mg/L 左右 ,pH = 7.03 ,电解质 NaCl ,浓 度0.01 mol/L. 电化学过程不加紫外光 ,外加偏压 0.25 V; 光解实验无外加偏压 ,无 TiO₂ 纳米管电极; 光催化实验无外加偏压 ,TiO₂ 纳米管电极处的光强

由图 5(a) 可知,在外加偏压 0.2 V 的电化学过 程中,MB 几乎不发生降解,说明在接下来的光电催化 反应中 施加的 0.2 V 偏压不是使 MB 降解的主要原 因. MB 容易发生直接光解,在所给实验条件下, 2 h MB降解了 19.58%.在随后的 TiO₂ 纳米管的光催 化反应中,相同的时间内,MB 降解了 61.76%,TiO₂ 纳米管显示出良好的光催化效果.在此基础上施加的 0.2 V 偏压,更使 MB 的降解效率大大提高,2 h 内, MB 浓度从 10 mg/L 降到了 0.1 mg/L,去除率达到 99.56%.图 5(b) 是 TiO₂ 纳米管在 4 种过程中降解 MB 的动力学曲线.TiO₂ 纳米管对 MB 的降解均符合 一级反应,其速率常数分别为 0.153 h⁻¹(EC)、 0.387 h⁻¹(DP)、0.872 h⁻¹(PC)和4.724 h⁻¹(PEC).

700 μW/cm²; 光电催化实验外加偏压0.2 V, TiO, 纳

米管电极处的光强 700 μW/cm².



2.3.2 外加偏压对 MB 降解的影响

本研究考察了外加偏转电压对 MB 降解的影响, 因为外加偏压能够有效地将光生电子转移到对电极, 防止其与空穴的复合 因此 外加偏压是影响光电催化 过程的重要因素.从图 6(a) 中可以看出 随着外加偏压 的增加 MB 的去除率在 2 h 的反应时间里从 96.73% 提高的 99.57%. 而在不施加外加偏压的光催化过程 中 MB 的去除率为66.96%.还可以看出:增大外加电 压可明显提高反应的氧化降解性能. 当施加的外加电 压为0V时 此时溶液中发生的反应仅为TiO,光催化 反应. 当外加电压增大时,体系对 MB 的降解效率迅速 增大 这是因为当外加电压低于 TiO₂/Ti 光电极的弯曲 能带时 外加电压的增大会压迫弯曲能带 使禁带宽度 变窄,从而加速了光生电子和空穴的分离,提高了 TiO₂/Ti 电极的光催化效率. 图 6(b) 是 TiO₂ 纳米管在 不同偏压下降解 MB 的动力学曲线. TiO, 纳米管对 MB 的降解均符合一级反应 其速率常数分别为 0.893 h⁻¹ (0.0V) $(0.2878 h^{-1})$ (0.25V) π 4.724 h⁻¹(0.5V).



2.3.3 溶液初始 pH 值对 MB 降解的影响

在污水处理过程中,在给定的过程中 pH 值通 常是影响污染物去除的重要参数.本研究考察了 3 个具有代表性的 pH 值,即 3.25、6.29、8.00,分别 代表酸性溶液、锐钛矿型 TiO₂ 等电点附近、碱性溶 液.如图 7(a)所示,溶液 pH 值越低,光催化剂对目 标降解物亚甲基蓝的降解效率越高.这表明酸性条 件有助于光电催化降解有毒有机物.pH 值可通过很 多方面影响光电催化过程,比如改变 TiO₂ 平带电 位 影响目标物在 TiO₂ 上的吸附能力等.目前的现 象有可能是这些个别因素综合影响的结果.图 7(b) 是 TiO₂ 纳米管在不同偏压下降解 MB 的动力学曲 线 TiO₂ 其速率常数分别为 1.008 h⁻¹(0.0 V)、 4.724 h⁻¹(0.25 V) 和 8.08 h⁻¹(0.5 V).





2.3.4 电解质浓度对 MB 降解的影响

与传统的电化学过程一样,电解质的种类和浓度 能够影响光电催化过程.本研究选择了 NaCl 作为电 解质,并考察了 3 个不同水平的浓度,即 0、0.05 和 0.1 mol/L.结果表明[图 8(a)],NaCl 的加入增加了 MB 的降解,并且随着 NaCl 浓度的增加,MB 的去除 趋势也随之增加.由于电解质的存在提高了溶液的导 电性 加速了电子的转移 因此增强了光电催化过程. 图 8(b) 是 TiO₂ 纳米管在不同偏压下降解 MB 的动力 学曲线 TiO₂ 其速率常数分别为0.181 h⁻¹(0.0 V)、 0.804 h⁻¹(0.25 V)和4.724 h⁻¹(0.5 V).





2.3.5 光强对 MB 降解的影响

在其他实验条件相同而光强不同对 MB 光电催 化降解影响,考察了 3 个不同的光强 400、620 及 1 000 μW/cm².由图 9(a)可以看出,TiO₂纳米管薄 膜光电催化对 MB 的降解效率随辐射光源强度的增 大而增大.当体系无紫外光照射时,此时体系对有机 物的降解主要是由体系中生成的 H₂O₂ 引起的,在 光强为 400 μW/cm²,经 120 min,TiO₂纳米管薄膜光 电催化对 MB 的降解效率仅为 75.32%,当向体系中 施加紫外光照射,TiO₂/Ti 光电极被激发产生光生电 子-空穴对,电子-空穴对在外电路发生定向偏转迁 移产生光电流.由光电效应可知,在入射光辐射频率 一定的条件下,光电流强度随入射光源强度的增大 而增大.所以,光源辐射强度的提高促进了光生电子-空穴对的生成和定向迁移,提高了光生电流的强度,增大了TiO₂/Ti光电极表面空穴的浓度,光生空 穴有很强的氧化氛围,产生了更多的•OH,从而促进 了TiO₂/Ti光电极的光催化氧化效率,提高了TiO₂ 纳米管薄膜光电催化对 MB 的降解效率.

图 9(b) 是 TiO₂ 纳米管在不同偏压下降解 MB 的动力学曲线 TiO₂ 其速率常数分别为 1.168 h⁻¹ (0.0 V)、1.362 h⁻¹(0.25 V)和 4.724 h⁻¹ (0.5 V).





2.3.6 TiO₂ 纳米管薄膜电极面积对 MB 降解的影响 为了考察 TiO₂ 纳米管薄膜电极面积对 MB 光 电催化的影响,本研究考察了其他条件完全相同,只 有 TiO₂ 纳米管薄膜电极面积不同对 MB 去除的影 响,电极面积分别为1 cm×1 cm、1 cm×2 cm 及 2 cm×2 cm.结果如图 10(a) 所示,增大薄膜电极面 积,MB 的去除率从 93.79% 提高到 99.56%.



图 10 在不同电极面积下 MB 在氧气中热处理 HO₂ 纳米管光电催化降解 MB 的降解效率曲线和动力学曲线 Fig. 10 Degradation efficiency curve of MB degradation for TiO₂ nanotube arrays annealed in oxygen atmospheres and the kinetic curves at different the electrode area

2.4 产物紫外-可见吸收光谱分析

光照时间直接影响到亚甲基蓝的降解矿化程度 和中间产物的种类以及量的多少.因而本研究考察 了每隔 20 min 溶液中 MB 的紫外吸收光谱图,其结 果如图 11 所示,随着降解时间的增加,MB 在 664 nm处的吸收峰强度逐渐减弱,这是因为降解物 对光特征吸收强度的变化反应了目标物中某些基团 的含量因破坏而减少,所以在本实验中纳米管薄膜 对目标物的光电催化降解效率通过评估不同降解时 刻 UV-Vis 光谱的吸收峰(664 nm处)强度的变化来 实现.随着光照时间的增加,溶液中的 MB 的紫外吸 收值减弱,说明 MB 逐渐降解.光照射时间越长,产 生的光致空穴就越多,MB 捕获的空穴与羟基自由 基就越多.溶液中 MB 浓度在 20 min 前随着时间的 增加 剧 烈 衰 减, 120 min 时 MB 降 解率达到 99.56%.

吸光度与浓度的关系式如下:

$$c = A/Kb \tag{1}$$

式中 c 表示溶液的浓度; A 表示物质对光的吸收程

度,即吸光度; *K* 表示物质的特性常数即吸光系数 (*K* 值可以从手册或文献中查到); *b* 表示单位液层 厚度(在本实验中表示比色皿的厚度: 1 cm); 在式 (1) 中 *Kb* 为常数 *c* 与 *A* 成正比关系. 在光电催化降 解后 在任意时刻(*t*) 亚甲基蓝的降解率为 η 则:

$$\eta = (c_t - c_0) / c_0 \%$$
 (2)

式中 c_0 为亚甲基蓝溶液初始浓度 c_t 为亚甲基蓝在 某一降解时刻的浓度. 将式(1) 代入式(2) 得: $\eta = (A_t/Kb - A_0/Kb) / (A_0/Kb) \%$ 化简得: $\eta = (A_t - A_0) / A_0 \%$ 式中 A_t 为 t 时刻降解 MB 的吸光度 A_0 为初始 时刻 MB 的吸光度. 从而计算出 MB 的降解效率.





3 结论

采用 2 次阳极氧化法制备了高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜,探讨了氧气热处理的 TiO₂ 纳米管 阵列薄膜光电催化降解 MB 反应的影响因素,结果 表明,以 0.1 mol/L NaCl 为电解质时,外加偏压越 大,较低的 pH,较强的光照强度和纳米管的表面积 越大将有助于 TiO₂ 纳米管阵列薄膜光电催化降解 MB 反应的降解效率提高.电化学阻抗谱的测试揭 示了 TiO₂ 纳米管阵列电极光生电子-空穴对的分离 及传输特性.外加偏压减小了界面电荷转移阻抗,提 高了光生载流子的分离效率.氧气热处理气氛的 TiO₂ 纳米管在可见光区域的光吸收与其半导体性 质有关,但目前还没有系统研究,对于以上相关问题 还有待于进一步研究.

参考文献:

- Fujishima A ,Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature ,1972 238(53-58):37-38.
- [2] Carey J H ,Lawrence J ,Tosine H W. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology ,1976 ,16 (6):697-701.
- [3] Shankar K ,Tep K C ,Grimes C A. N-doped and N ,F-codoped TiO₂ photoelectrodes: An electrochemical strategy to incorporate anionic dopants[J]. Journal of Physics D: Applied Physics 2006 , 39(11): 2361-2366.
- [4] 赵慧敏 陈越,全燮. Zn 掺杂 TiO₂ 纳米管电极制备及其对五
 氯酚的光电催化降解[J].科学通报 2007 52(2):158-162.
- [5] Paramasivam I ,Macak J M ,Schmuki P. Photocatalytic activity of TiO₂ nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles [J]. Electrochemistry Communications 2008 ,10:71-75.
- [6] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation [J]. Journal of Materials Research 2001 ,16(12):3331-3334.
- [7] Wang D A, Yu B, Wang C W, et al. A novel protocol toward perfect alignment of anodized TiO₂ nanotubes [J]. Advanced Materials 2009 21(19): 1964-1967.
- [8] Macak J M ,Tsuchiya H ,Ghicov A ,et al. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation ,properties and applications
 [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science 2007 , 11(1-2): 3-48.
- [9] Vinodgopal K, Hotechandani S, Kamat P V. Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol [J]. Physics and Chemistry of Minerals ,1993 97 (35): 9040-9044.
- [10] Li X Z ,Liu H L ,Yue P T *et al.* Photoelectrocatalytic oxidation of rose Bengal in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh electrode [J]. Environmental Science and Technology ,2000 ,34 (20): 4401-4406.
- [11] Liu Z Y ,Zhang X T ,Nishimoto S ,et al. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays with controllable length for potoelectrocatalytic degradation of phenol [J]. Journal of Physical Chemistry C , 2008 ,112(1): 253-259.
- [12] 曹长春,蒋展鹏,余刚,等. TiO₂ 薄膜光电协同催化氧化降解 活性艳红[J].环境科学 2002 23(6):108-110.
- [13] 刘惠玲,周定,李湘中,等:网状Ti/TiO₂ 电极光电催化氧化若 丹明 B[J].环境科学 2002 23(4):47-51.
- [14] 张溪,凌云汉,廖雷,等.热处理气氛对TiO₂纳米管阵列薄膜 光电催化性能的影响[J].催化学报,2010,**31**(10):1300-1304.
- [15] 孟耀斌,黄霞,钱易.不同波段紫外光在TiO₂ 悬浊液中的消 光特点[J].环境科学 2001 22(2):46-50.