

ZnO/TiO₂-纳米管光催化剂的制备与表征

朱磊^{1,2}, 段学臣^{1,2}, 蒋波^{1,2}, 刘扬林¹, 刘国聪^{1,3}, 张智建^{1,2}

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083;

3. 玉林师范学院 化学系, 玉林 537000)

摘要: 采用改进的化学沉积法, 用 ZnO 对 TiO₂-纳米管进行改性, 制备 ZnO/TiO₂-纳米管的复合半导体材料。用 X 射线衍射仪、透射电镜、高分辨透射电镜、X 射线能谱仪、比表面分析仪, 紫外-可见光度计等研究样品的结构、表面形貌和化学组成。通过光降解甲基橙模拟污染物考察其光催化性能, 并探讨 ZnO 粒子表面修饰增强 TiO₂-纳米管光催化活性的机制。结果表明: $n(\text{Zn}):n(\text{Ti})$ 为 1:4 的 ZnO/TiO₂-纳米管复合材料具有最佳的光催化活性; Zn 和 Ti 的协同效应改善了复合材料的可见光响应性。

关键词: TiO₂-纳米管; ZnO; 表面修饰; 可见光; 光催化机理

中图分类号: TB 332; TB 34

文献标志码: A

Synthesis and characterization of ZnO/TiO₂-nanotubes photocatalyst

ZHU Lei^{1,2}, DUAN Xue-chen^{1,2}, JIANG Bo^{1,2}, LIU Yang-lin¹, LIU Guo-cong^{1,3}, ZHANG Zhi-jian^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Department of Chemistry, Yulin Normal University, Yulin 537000, China)

Abstract: TiO₂-nanotubes(TiO₂-NTs) coated with nanosized ZnO particles were synthesized by a modified deposition-precipitation process. The obtained products were characterized by XRD, TEM, HRTEM, XPS, BET and UV-Vis to reveal the structures, micrography and composition of ZnO/TiO₂-NTs. The photodegradations of methyl orange with ZnO/TiO₂-NTs as photocatalysts were carried out to investigate the photocatalytic activity of ZnO/TiO₂-NTs. The photocatalytic mechanism for ZnO/TiO₂-NTs with high photocatalytic activity was proposed. The results show that the ZnO/TiO₂-NT with molar ratio of Zn to Ti of 1:4 exhibits excellent photocatalytic activity for photodegradation of methyl orange. The enhanced photocatalytic activities for ZnO/TiO₂-NTs own to the synergistic effect of Zn and Ti, resulting in the improved response to UV-Vis light.

Key words: TiO₂-nanotube; zinc oxide; surface modification; visible light; photocatalytic mechanism

随着一维(1D)光催化纳米材料在太阳能利用、环境净化等方面应用的快速发展, 1D 纳米结构材料尤其是纳米管的制备和改性颇受关注。在诸多 1D 纳米管材料中, 具有较高比表面积、空容积以及优异物化性质的二氧化钛纳米管^[1-3](TiO₂-NTs)被认为是最具潜力的 1D 半导体光催化材料。虽然 TiO₂-NTs 是一种性能优异的光催化剂, 但由于其禁带宽($E_g=3.0\sim 3.2$ eV)、

光生电子和空穴复合率高、量子效率低, 降低了其光催化活性, 阻碍了其在实际中的应用。为了拓宽 TiO₂-NTs 的光响应范围, 提高量子效率和光催化效果, 通过掺杂金属元素如 Ag、Au、Cu^[4-6]以及非金属元素 C、N^[7-8]都能抑制 TiO₂-NTs 光生电子和空穴复合, 有效地提高了光催化活性。近年来, 半导体材料(WO₃、CdS、ZnO)复合 TiO₂-NTs 材料得到了深入的研究^[9-11]。

基金项目: 湖南省科技计划资助项目(2009FJ3097); 长沙市科技计划资助项目(K0902131-11); 广西青年基金资助项目(0728107)

收稿日期: 2009-08-25; 修订日期: 2009-12-16

通信作者: 段学臣, 教授; 电话: 0731-88830503; E-mail: xc_d@163.net

研究表明,将半导体与 TiO₂-NTs 复合,利用纳米粒子间的协同效应,不仅可以改善 TiO₂-NTs 光生电子和空穴的分离效率,而且复合元素向 TiO₂-NTs 禁带中引入杂质能级和缺陷能级,减小 TiO₂ 的能带隙^[12-13],降低电子激发所需的能量,使得光的吸收范围出现不同程度的红移^[11,13],提高对可见光的利用率。

本文作者采用纳米管表面修饰法^[6, 14],利用 TiO₂-NTs 表面丰富的羟基基团,制备 ZnO 粒子表面修饰 TiO₂-NTs 的复合材料,即在制备过程中采用乙醇作为溶剂,以乙二胺作为结构导向剂,制备 TiO₂-NTs 表面修饰的 ZnO/TiO₂-NTs 复合半导体材料,通过紫外及可见光降解甲基橙综合考察其光催化性能,并探讨 ZnO 粒子表面修饰增强 TiO₂-NTs 光催化活性的机制。

1 实验

1.1 试剂及仪器

主要试剂如下:二氧化钛(TiO₂, 锐钛矿)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl, 38%)、乙二胺(NH₂CH₂CH₂NH₂, en)、醋酸锌(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O)、甲基橙,试剂均为分析纯;去离子水。

主要仪器和设备如下:AY220 电子天平、DF-101S 恒温加热磁力搅拌器、DHG-9023A 电热恒温鼓风干燥箱、BA-4WHF 微波型马弗炉、UNICOUV-200 分光光度计等。

1.2 ZnO 表面修饰 TiO₂ 纳米管的制备

TiO₂ 纳米管采用水热法制备,制备方法参见文献^[15]。采用沉积-沉淀法制备 ZnO 表面修饰 TiO₂ 纳米管。分别配制一定浓度的乙酸锌乙醇溶液、氢氧化钠乙醇溶液。磁力搅拌下,按 $n(\text{OH}^-):n(\text{Zn}^{2+})$ 为 2:1 将 NaOH 乙醇溶液滴至乙酸锌乙醇溶液中,反应完全后,在磁力搅拌下按 $n(\text{en}):n(\text{Zn}^{2+})$ 为 2:1 引入 en,得到乳白色的 Zn(en)₂(OH)₂ 溶液。将适量 TiO₂ 纳米管溶于乙醇溶液中,超声分散 30 min,在强烈磁力搅拌下,将 Zn(en)₂(OH)₂ 溶液逐滴滴入上述溶液中,继续搅拌 10 h,离心分离。用蒸馏水反复洗涤后,将产物于 60 ℃ 下真空干燥 8 h,在 400 ℃ 下煅烧 2 h,升温速度控制为 2 ℃/min,最终所得样品为白色粉体。

1.3 样品表征

采用 RigakuD/max-2500VB 型 X 射线衍射仪进

行物相分析(实验管压为 40 kV, Cu 靶),确定样品的晶型和组成;采用 Philips Tecnai 30 型透射电子显微镜(200 kV)观测样品的晶粒尺寸和形貌,确定产物的粒径与分布;采用 ESCALAB 250 型光电子能谱仪分析样品中元素的存在形态;样品的比表面积和孔体积采用 ASAP-2020 型比表面分析仪测定;样品的红外光谱特性采用 AVATAR360 FT-IR 型红外光谱仪测定;样品光吸收特性采用 Varian Cary 5000 型紫外-可见光谱仪测定。

1.4 光催化实验

室温下,将 50 mL pH=2.0、浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液置于光反应器中,加入 0.3 g 光催化剂,避光搅拌 30 min,使达到吸附洗脱平衡;将其置于光源为 125 W 高压汞灯下 15~20 cm 处,同时对悬浊液进行磁力搅拌。反应一定时间后,使用 UNICOUV-200 分光光度计测定甲基橙溶液的吸光度。在可见光照射下的催化性能测试与上述过程类似。

2 结果与分析

2.1 ZnO/TiO₂-NTs 的制备

在 135 ℃ 碱性水热反应 24 h 制备的纳米管的物相结构与 Na₂Ti₃O₇ 的类似。经过酸洗,Na₂Ti₃O₇ 转化为 H₂Ti₃O₇,其表面充满了具有化学活性的—OH。利用表面的—OH 与 Zn(en)₂(OH)₂ 发生化学反应,将 ZnO 纳米粒子自组装到纳米管表面,反应过程如图 1 所示。

为验证纳米管与 Zn(en)₂(OH)₂ 之间的化学反应,分析 ZnO 表面修饰 TiO₂-NTs 的制备过程,对不同反应阶段的纳米管进行红外光谱分析,结果如图 2 所示。图 2 中 410~800 cm⁻¹ 的宽峰对应的是 Ti—O 的伸缩振动^[16]。1 610 cm⁻¹ 和 3 100 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于 TiO₂ 表面结合的水分子的弯曲振动和表面大量—OH 的伸缩振动^[17-18]。根据文献^[6]的报道,1 460、1 223、649 cm⁻¹ 分别对应的是—CH₂—、C—N、N—H 的弯曲振动;462 cm⁻¹ 的吸收峰对应于 Zn—O 的伸缩振动^[19],说明 Zn(en)₂(OH)₂ 与纳米管之间发生了反应并结合到纳米管的表面。与 Zn(en)₂(OH)₂ 反应后的纳米管,煅烧后 Ti—O 和 Zn—O 的伸缩振动仍然保留,但发生了一定的红移,说明煅烧使得 TiO₂ 与 ZnO 之间的作用增强,相互影响加深。图 2 的曲线 3 未出现乙二胺的特征吸收,说明乙二胺经煅烧后已被除去。

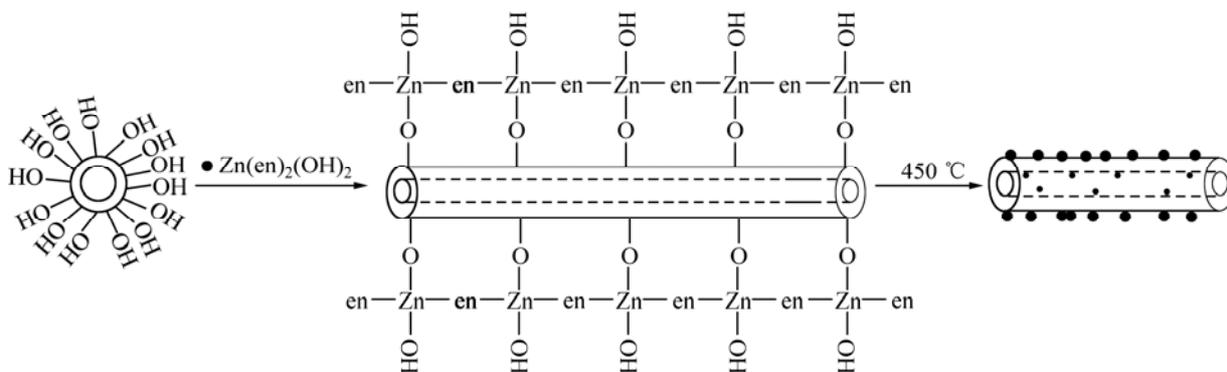


图1 用 ZnO 粒子表面修饰 TiO₂-NTs 制备 ZnO/TiO₂-NTs 的原理图

Fig.1 Schematic diagram of process for surface-modified TiO₂-NTs with ZnO nanoparticles

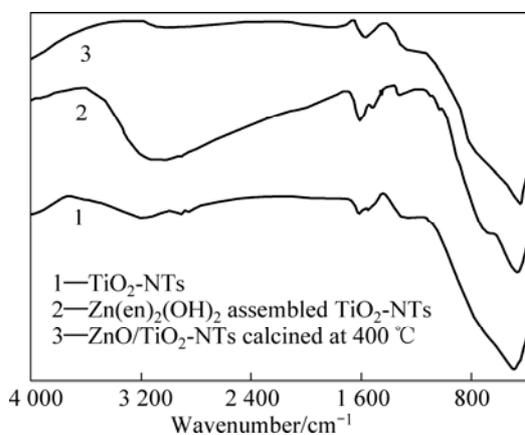


图2 TiO₂-NTs 和 ZnO/TiO₂-NTs 的红外光谱

Fig.2 IR spectra of TiO₂-NTs and ZnO/TiO₂-NTs

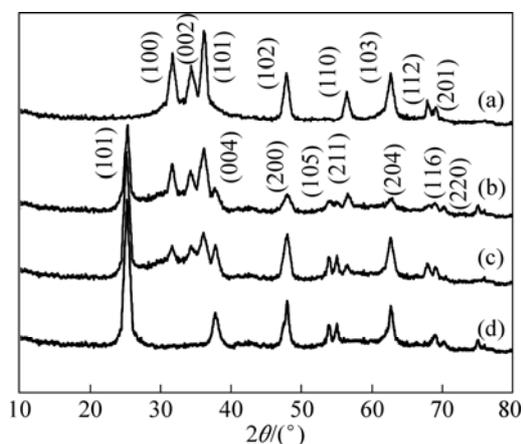


图3 ZnO 和 TiO₂-NTs 以及 ZnO/TiO₂-NTs 的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of ZnO, TiO₂-NTs and ZnO/TiO₂-NTs: (a) ZnO; (b) ZnO/TiO₂-NTs with $n(\text{Zn}):n(\text{Ti})=1:4$; (c) ZnO/TiO₂-NTs with $n(\text{Zn}):n(\text{Ti})=1:8$; (d) TiO₂-NTs

2.2 样品表征

2.2.1 物相结构分析

为考察 ZnO 粒子表面修饰对 TiO₂-NTs 结晶状态的影响,对不同 ZnO 含量的 TiO₂-NTs 进行 XRD 分析(见图 3)。

由图 3 可知,锐钛矿^[4,12]的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)和(220)晶面的特征峰很清晰(对应的 2θ 分别为 25.3° 、 37.7° 、 48.0° 、 54.0° 、 55.0° 、 62.7° 、 68.7° 和 70.2°)。同时,对照 JCPDS 卡可知,在 2θ 值为 31.6° 、 34.2° 、 36.1° 、 47.9° 、 56.4° 、 62.7° 、 67.9° 和 68.9° 处出现的峰应归属于 ZnO 的衍射峰^[12-13](JCPDS 65-3411),分别对应于(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)和(201)晶面。样品经 400 °C 煅烧 2 h 后,晶型均没有变化,没有金红石相出现。由于 Zn 与 Ti 性质的差异以及 Zn^{2+} (0.88 Å) 和 Ti^{4+} (0.745 Å) 离子半径的不同^[20], Zn^{2+} 很难进入 TiO₂ 晶格取代 Ti^{4+} , 因此, Zn^{2+} 沉积后主要以 ZnO 纳米粒子的形式均匀分散于 TiO₂ 纳米管的表面。掺杂

样品的 XRD 谱与未掺杂样品的相比,衍射峰位置没有明显变化,但未掺杂样品的峰更窄,强度更高,说明未掺杂样品的晶化程度更好。随着 ZnO 含量的增加,样品的 XRD 衍射峰逐渐宽化,强度逐渐降低,说明 ZnO 的存在抑制了锐钛矿晶粒的生长。根据 Scherrer 公式 $D=K\lambda/(\beta\cos\theta)$ (式中 K 为常数 λ 为 X 射线波长, β 为半高宽, θ 为衍射角),可以算出 ZnO 和 ZnO/TiO₂-NTs 复合粒子的平均粒径分别为 3 nm 和 11 nm,这与 ZnO/TiO₂-NTs 复合材料的 TEM 测试结果基本一致。

2.2.2 形貌和比表面分析

为了进一步了解样品包覆前后的形貌特征及粒径分布,对 TiO₂-NTs 以及 ZnO/TiO₂-NTs 复合材料在 400 °C 煅烧后的样品进行 TEM 及 HRTEM 测试,结果如图 4 所示。

由图 4(a)看出 TiO₂-NTs 的直径约为 12 nm,长度

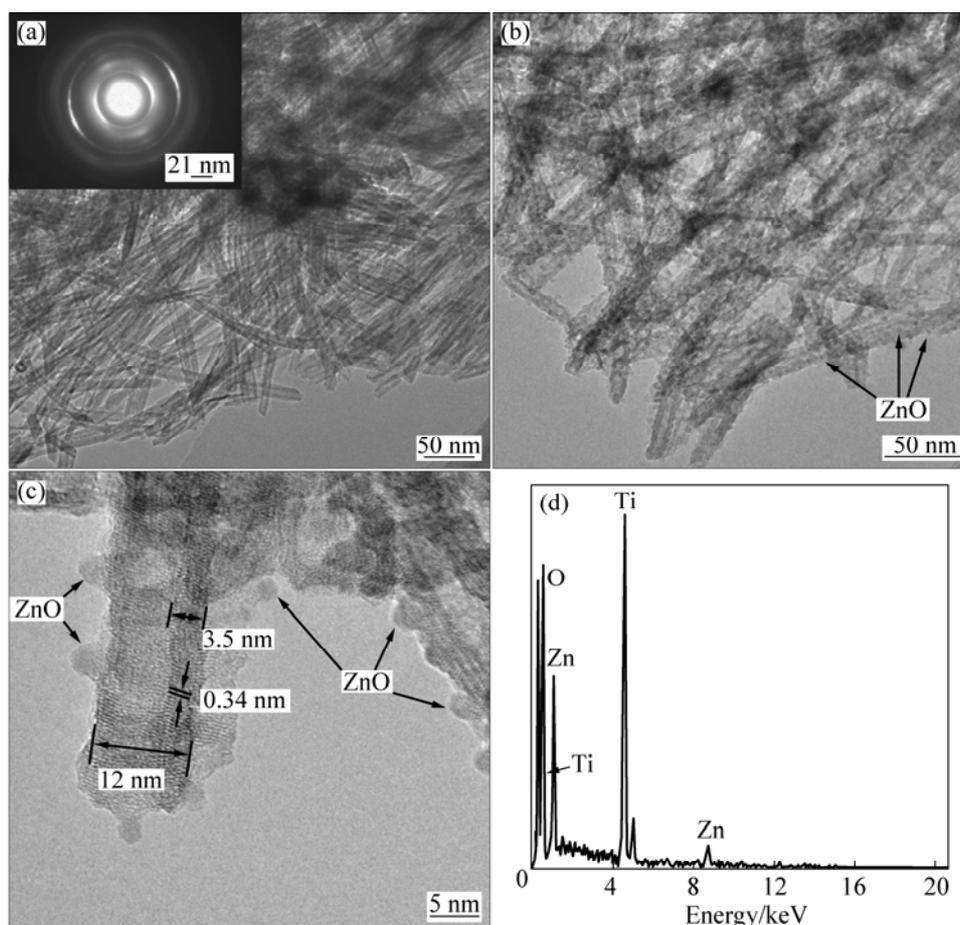


图 4 TiO₂-NTs 的 TEM 像和 ZnO/TiO₂-NTs($n(\text{Zn}):n(\text{Ti})=1:4$)的 TEM 像, HRTEM 以及能谱分析结果

Fig.4 TEM image of TiO₂-NTs (a), TEM image (b), and HRTEM image (c) and EDX spectrum (d) of ZnO/TiO₂-NTs with $n(\text{Zn}):n(\text{Ti})=1:4$

约几百纳米,沿纳米管长度方向,内、外径都很均匀,单根纳米管表面光滑,开口且中空;复合后的 ZnO/TiO₂-NTs 在 400 °C 煅烧 2 h 后保持基本的管状结构,ZnO 粒子均匀地吸附在纳米管的表面及其孔内,直径为 2~3 nm,粒径分布均匀。图 4(c)显示,ZnO/TiO₂-NTs 管径约为 12 nm,管壁厚约为 3.5 nm,其晶格条纹间距约为 0.34 nm,基本对应于 TiO₂-NTs 的(101)晶面间距,与文献[21]报道的结果较为接近。从能谱结果(见图 4(d))可以看出,ZnO/TiO₂-NTs 只含有 Ti、Zn 和 O 元素,样品中无其他杂质元素存在。

为考察样品的介孔结构,样品经 400 °C 煅烧 2 h 后的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线见图 5 所示。由图 5 看出,所有样品的 N₂ 吸附-脱附曲线均为第 IV 型吸附线,具有明显的 H2 型回滞环,说明各样品均具有介孔结构^[22]。

BET 测定的 TiO₂-NTs 和复合样品的比表面分别为 230 和 243 m²/g。由图 5 可以看出,样品的孔径分

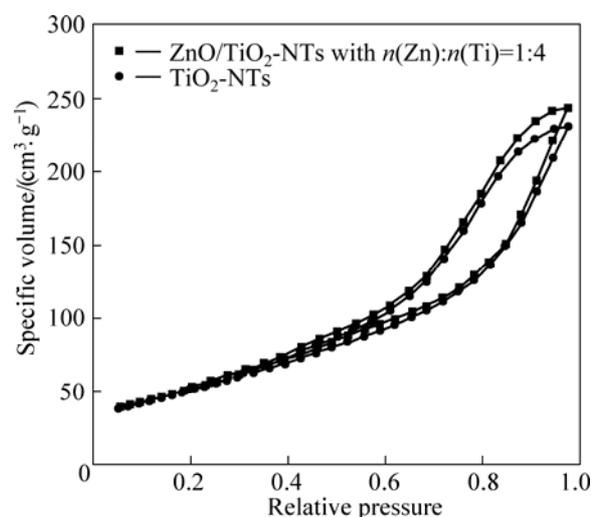


图 5 TiO₂-NTs 及 ZnO/TiO₂-NTs 样品经 400 °C 煅烧 2 h 后的 N₂ 吸附-脱附等温曲线

Fig.5 N₂ adsorption-desorption isotherms of TiO₂-NTs and ZnO/TiO₂-NTs calcined at 400 °C for 2 h

布很窄,与 TEM 检测结果一致。复合催化剂大的比表面、丰富的光催化活性点以及孔径结构,有利于反应物的吸附和入射光的传输和吸收,因而有利于复合材料的光催化活性。

2.2.3 XPS 分析

利用 XPS 分析 ZnO/TiO₂-NTs 复合材料中元素组成及其化学结合状态,分别得到 Ti 2p、Zn 2p 和 O 1s 的 XPS 高分辨谱,结果如图 6 所示。

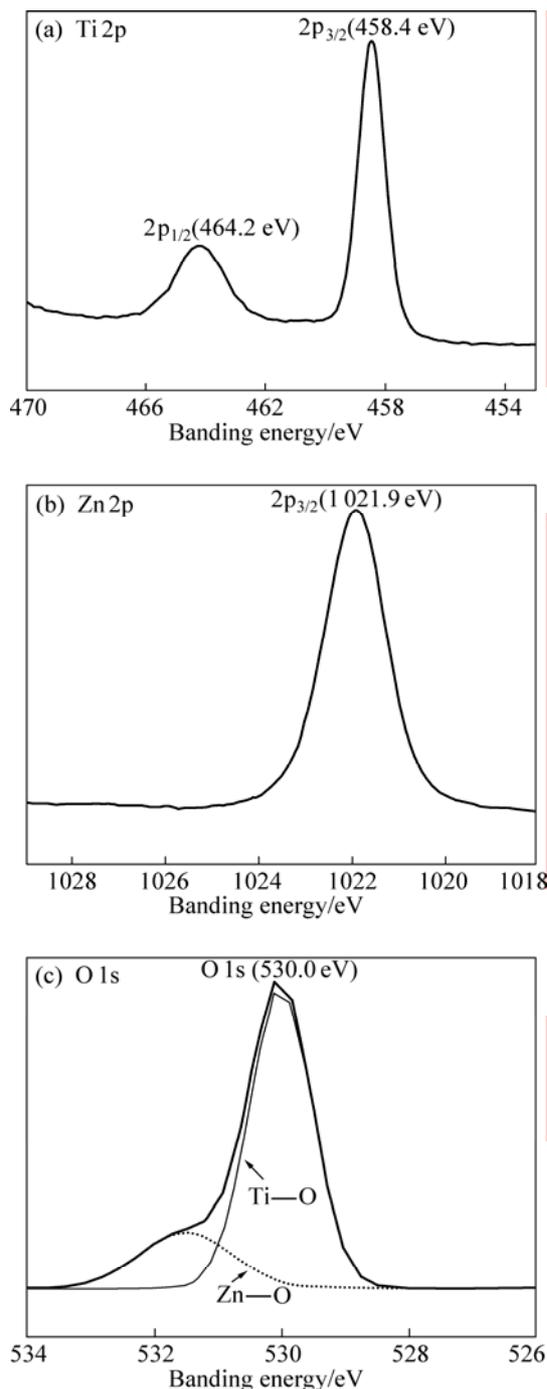


图 6 ZnO/TiO₂-NTs 中 Ti 2p、Zn 2p 和 O 1s 的 XPS 谱
Fig.6 XPS patterns of Ti 2p, Zn 2p and O 1s of ZnO/TiO₂-NTs

由图 6(a)可知,Ti 2p 的 XPS 谱图中有 2 个孤立的对称峰,其结合能分别为 458.4 eV 和 464.2 eV,分别对应于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2}。这与 TiO₂ 中 Ti(IV) 的 Ti 2p 谱峰位置基本一致^[11-12]。图 6(b)所示为 Zn 2p 态电子能级的 XPS 谱,1 021.8 eV 对应于 ZnO 晶格中 Zn²⁺ 的 2p_{3/2}^[11]。图 6(c)所示为 O 1s 态电子能级的 XPS 谱,其非对称的高斯线型表明,该峰由多种氧的键合状态叠加而成,通过对其拟合,得到位于 530.0 eV 和 531.6 eV 的 2 个光电子峰,分别对应于化学配位 TiO₂ 晶格以及 ZnO 晶格中的 O²⁻。用 ZnO 表面修饰 TiO₂-NTs 后,提高了 TiO₂ 表面氧空位,相应地减少了自由电子的含量;同时,表面氧空位含量的增加有利于氧在表面的吸附,有利于提高复合材料的光催化活性。

2.2.4 ZnO/TiO₂-NTs 的 UV-Vis 谱

不同 ZnO 含量的复合材料的 UV-Vis 漫反射光谱如图 7 所示。由图 7 可知,ZnO 表面修饰对 TiO₂-NTs 的光吸收性能有明显影响。随着 ZnO 含量的增加,TiO₂-NTs 的紫外光吸收性能更强,吸收峰出现明显的红移现象,在 $n(\text{Zn}):n(\text{Ti})=1:4$ 时呈现最佳吸收带。由于量子尺寸效应,随着 ZnO 含量的增加,ZnO 表面修饰的 TiO₂ 纳米管的晶粒尺寸逐渐减小,导致 TiO₂ 纳米晶的能带隙逐渐变宽,TiO₂-NTs 的光吸收峰逐渐蓝移。ZnO 和 TiO₂ 都属于宽禁带半导体材料,但由于导带的价带相对位置不同,二者复合后,使 TiO₂-NTs 禁带中引入杂质能级和缺陷能级,进而减小了 TiO₂ 的能带隙,降低了电子激发所需的能量,光吸收范围出现不同程度的红移。适当控制 ZnO 含量,由于 ZnO 表面修饰对 TiO₂-NTs 光吸收性能的影响超过了量子尺寸效应,因此,ZnO 表面修饰的 TiO₂-NTs 光吸收峰有不同程度的红移现象。

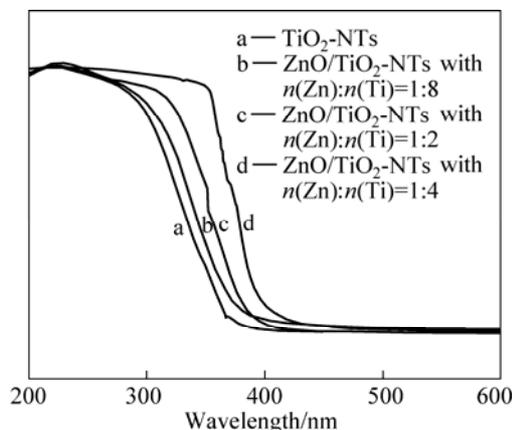


图 7 TiO₂-NTs 和 ZnO/TiO₂-NTs 的紫外-可见漫反射光谱
Fig.7 UV-Vis spectra of TiO₂-NTs and ZnO/TiO₂-NTs

2.3 ZnO/TiO₂-NTs 光催化活性

2.3.1 ZnO/TiO₂-NTs 光催化活性的测定

为综合评价 Zn 含量对复合材料(400 nm, 2 h) 的光催化活性的影响, 采用不同光源(紫外光和太阳光), 测定照射不同时间后甲基橙光降解曲线, 结果如图 8 所示。

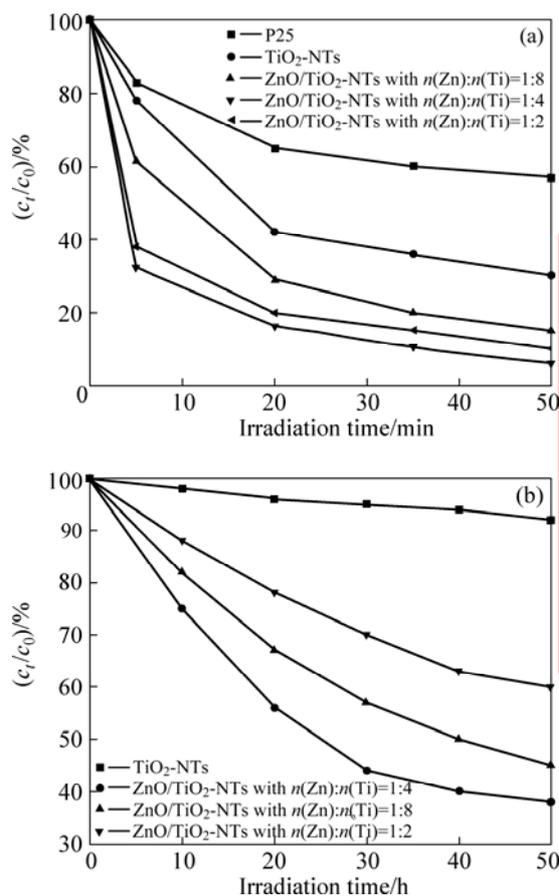


图 8 ZnO/TiO₂-NTs 复合材料在紫外光和太阳光照射下对甲基橙光的降解

Fig.8 Photocatalytic degradation of methyl orange with ZnO/TiO₂-NTs composites under ultraviolet light (a) and visible light (b) irradiation

为了对比, TiO₂-NTs 和 P25 对甲基橙光降解也在同一条件下进行。从图 8 可以看出, 分别经过 50 min 紫外光和 10 h 太阳光照射后, TiO₂-NTs 的催化活性高于 P25 的; 并且, ZnO 表面修饰的 TiO₂-NTs 的催化活性明显高于纯 TiO₂-NTs 的。这是由于 TiO₂-NTs 具有较大的比表面积和孔容积, 较大的比表面使得反应物和催化剂之间有更高的接触几率, 并且孔结构使得紫外线能够照射到纳米管的内表面, 提高了量子效率。随着 ZnO 含量的增加, TiO₂-NTs 的光催化活性逐渐增强, 当 $n(\text{Zn}):n(\text{Ti})=1:4$ 时, 其光催化效果最好。随着

ZnO 含量的进一步增加, 光催化效果开始降低。这些结果说明 ZnO 表面修饰有利于提高 TiO₂-NTs 的光催化活性, 但是过量的 ZnO 会起到相反的作用。

2.3.2 催化机理的探讨

基于 XRD、TEM、XPS、BET、UV-Vis 等的分析以及光催化实验结果可知, 尺寸及形貌对复合半导体材料的光催化性能有重要影响。纳米 TiO₂-NTs 由于尺寸小, 比表面大, 表面特殊的键态和电子态等使得表面的活性点位增加, 并且具有中空结构, 增加了纳米材料的吸附性和化学反应的接触面。适量的 ZnO 粒子表面修饰可以提高 TiO₂-NTs 的光催化活性, 其原因在于 ZnO 与 TiO₂-NTs 之间形成了肖基特(Schottky)势垒^[23](见图 9(a))。

由于 Fermi 能级的差异(TiO₂的功函数为 3.87 eV, Zn 的功函数为 4.33 eV, ZnO 的功函数(Φ_m)高于 TiO₂-NTs 的功函数(Φ_s)), 当两者复合时, 复合材料受光照产生的光电子会迁移至 ZnO 纳米粒子上, 从而在两者界面上形成肖特基(Schottky)势垒(Φ_b)。肖特基势垒可以俘获光生电子, 使电子和空穴处于不同的两相中, 抑制电子和空穴的复合, 使光生载流子能充分

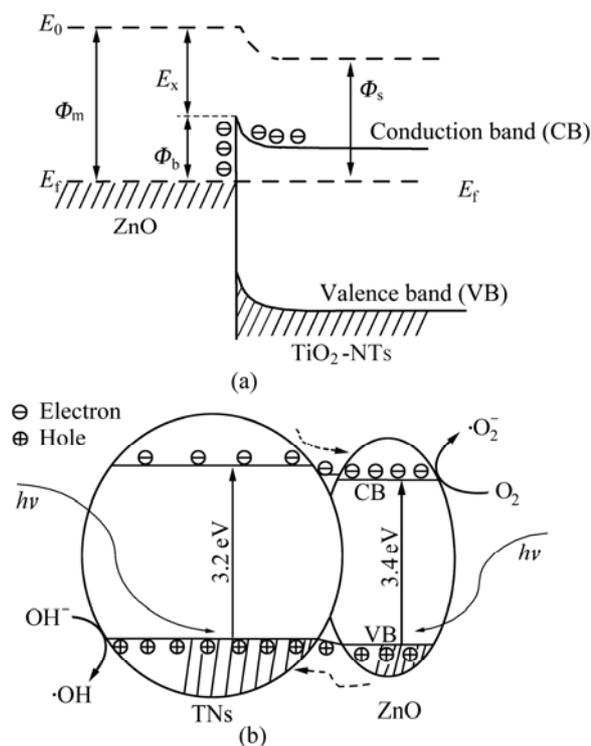
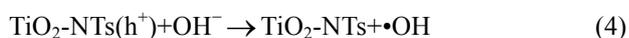
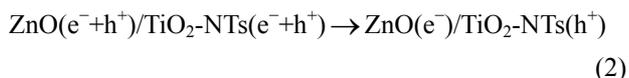
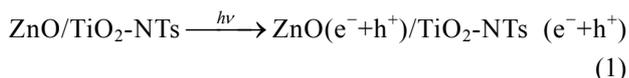


图 9 由 ZnO/TiO₂-NTs 产生的 Schottky 能垒的原理图以及光生电子空穴流向图

Fig.9 Schematic map of Schottky barrier in ZnO/TiO₂-NTs (a) and transfer and separation of photo-generated electrons and holes (b)

地利用有机物的降解,提高光催化活性,催化机理如图9(b)所示。另外,纳米 ZnO/TiO₂-NTs 复合材料由于其价带和导带位置的差异,形成了交叉能级,减小了 TiO₂-NTs 的能带隙,增强了对可见光的吸收,因而提高了光催化活性。根据文献[6, 9-10]报道及本文试验结果,可以认为 TiO₂-NTs 表面的 Zn²⁺对光生电子的俘获作用是 ZnO 表面修饰 TiO₂-NTs 光催化活性获得增强的原因,其可能的作用机理如下:



综上所述, ZnO 作为电子俘获中心,在俘获 TiO₂-NTs 的光生电子后,又将俘获的电子转移给催化剂表面吸附的电子受体,从而抑制了电子和空穴的复合,提高了 TiO₂-NTs 的光催化效率。另外, ZnO 表面修饰使得 TiO₂-NTs 光吸收峰红移,提高了 TiO₂-NTs 对可见光的吸收,改善了 TiO₂-NTs 的光催化活性。但是,当 ZnO 含量过高时, Zn²⁺又成为光生电子和空穴的复合中心,导致电子和空穴复合几率增加,使得 TiO₂-NTs 的光催化活性迅速降低。

3 结论

1) 通过改进的沉积-沉淀法,利用 TiO₂ 纳米管表面的羟基基团与 Zn(en)₂(OH)₂ 之间的反应将 Zn²⁺引入到 TiO₂ 纳米管表面,煅烧后,获得 ZnO/TiO₂-NTs 复合光催化材料。

2) ZnO 粒子表面修饰 TiO₂ 纳米管,由于 TiO₂ 纳米管的载体作用及乙二胺的结构导向特性,所得 ZnO 粒径细小,分散均匀,没有出现明显的团聚;并且 ZnO 粒子与 TiO₂ 纳米管之间形成 Schottky 势垒。Schottky 势垒可以俘获光生电子,抑制电子和空穴的复合,从而提高 TiO₂ 纳米管的量子效率和光催化效率。

3) ZnO/TiO₂ 纳米管复合材料相对于纯 TiO₂ 纳米管具有较强的紫外光吸收性能,并且出现红移现象。经过 50 min 紫外光照射后,复合材料对降解甲基橙溶液具有近乎完全的降解能力。在自然光下照射 10 h,该复合催化剂对甲基橙同样显示了较强的降解效果,

表明 ZnO 粒子表面修饰的 TiO₂ 纳米管具有较高的光催化效果。

REFERENCES

- [1] LAN Ying, GAO Xue-ping, ZHU Huai-yong, ZHENG Zhan-feng, YAN Tian-ying, WU Feng, RINGER S P, SONG De-ying. Titanate nanotubes and nanorods prepared from rutile powder[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(8): 1310-1318.
- [2] 安丽平, 李国然, 胡涛, 高学平, 申泮文. TiO₂-B 纳米管负载过渡金属氧化物的电化学嵌锂性能[J]. *无机化学学报*, 2008, 24(6): 931-936.
AN Li-ping, LI Guo-ran, HU Tao, GAO Xue-ping, SHEN Pan-wen. Electrochemical lithium storage of TiO₂-B nanotubes before and after supporting of transition metal oxides[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 24(6): 931-936.
- [3] 李伟, 王晓冬, 杨建军, 张顺利, 金振声, 张治军. 高比表面积 TiO₂ 纳米管的制备与表征[J]. *化学研究*, 2002, 13(3): 12-14.
LI Wei, WANG Xiao-dong, YANG Jian-jun, ZHANG Shun-li, JIN Zhen-sheng, ZHANG Zhi-jun. Preparation and characterization of titania nanotubes with high specific surface area[J]. *Chemical Research*, 2002, 13(3): 12-14.
- [4] LI Hai-bin, DUAN Xue-chen, LIU Guo-cong. Photochemical synthesis and characterization of Ag/TiO₂ nanotube composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(5): 1669-1676.
- [5] AKITA T, OKUMURA M, TANAKA K, OHKUMA K, KOHYAMA M, KOYANAGI T, DATE M, TSUBOTA S, HARUTA M. Transmission electron microscopy observation of the structure of TiO₂ nanotube and Au/TiO₂ nanotube catalyst[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2005, 37(2): 265-269.
- [6] LI Hai-bin, DUAN Xue-chen, LIU Guo-cong, LI Li-li. Synthesis and characterization of copper ions surface-doped titanium dioxide nanotubes[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(8/9): 1971-1981.
- [7] WU Zhong-biao, DONG Fan, ZHAO Wei-rong, WANG Hai-qiang, LIU Yue, GUAN Bao-hong. The fabrication and characterization of novel carbon doped TiO₂ nanotubes, nanowires and nanorods with high visible light photocatalytic activity[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(23): 235701.
- [8] JIANG Zheng, YANG Fan, LUO Nian-jun, CHU B T T, SUN De-yin, SHI Hua-hong, XIAO Tian-cun, EDWARDS P P. Solvothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis [J]. *Chemical Communications*, 2008(47): 6372-6374.
- [9] XIAO Ming-wei, WANG Li-shi, HUANG Xin-jian, WU Yan-dan, DANG Zhi. Synthesis and characterization of WO₃/titanate nanotubes nanocomposite with enhanced photocatalytic properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 470(1/2): 486-491.

- [10] XIAO Ming-wei, WANG Li-shi, WU Yan-dan, HUANG Xin-jian, DANG Zhi. Preparation and characterization of CdS nanoparticles decorated into titanate nanotubes and their photocatalytic properties[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(1): 015706.
- [11] XU Ji-chuan, LU Mei, GUO Xin-yong, LI Hu-lin. Zinc ions surface-doped titanium dioxide nanotubes and its photocatalysis activity for degradation of methyl orange in water[J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2005, 226(1): 123-127.
- [12] WANG Li-shi, XIAO Ming-wei, HUANG Xin-jian, WU Yan-dan. Synthesis, characterization, and photocatalytic activities of titanate nanotubes surface-decorated by zinc oxide nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 16(1): 49-54.
- [13] LIU Gang, LI Guang-she, QIU Xiao-qing, LI Li-ping. Synthesis of ZnO/titanate nanocomposites with highly photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481(1/2): 492-497.
- [14] 吴湘江, 蒋耀辉, 彭振山, 韦宗元, 邓谦, 蔡铁军. Au/TiO₂ 催化剂的制备及低级醇类的光催化消除[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(1): 139-147.
- WU Xiang-jiang, JINAG Yao-hui, PENG Zhen-shan, WEI Zong-yuan, DENG Qian, CAI Tie-jun. Preparation of Au/TiO₂ catalysts and their performance for photo-catalytic elimination of light alcohols[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(1): 139-147.
- [15] CHEN Qing, ZHOU Wu-zong, DU Gao-hui, PENG Lian-mao. Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(17): 1208-1211.
- [16] HU Yong-xing, GE Jian-ping, SUN Yu-gang, ZHANG Tie-rui, YIN Ya-dong. A self-templated approach to TiO₂ microcapsules [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(6): 1832-1836.
- [17] LEE C K, LIU S S, JUANG L C, WANG C C, LYU M D, HUNG S H. Application of titanate nanotubes for dyes adsorptive removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(3): 756-760.
- [18] OHNO T, MURAKAMI N, TSUBOTA T, NISHIMURA H. Development of metal cation compound-loaded S-doped TiO₂ photocatalysts having a rutile phase under visible light[J]. *Applied Catalysis A*, 2008, 349(1/2): 70-75.
- [19] ZHENG Yuan-hui, CHEN Chong-qi, ZHAN Ying-ying, LIN Xing-yi, ZHENG Qi, WEI Ke-mei, ZHU Jie-fang, ZHU Ying-jie. Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: Correlation between structure and property[J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(16): 6675-6682.
- [20] ZHAO Yin, LI Chun-zhong, LIU Xiu-hong, GU Feng, DU H L, SHI Li-yi. Zn-doped TiO₂ nanoparticles with high photocatalytic activity synthesized by hydrogen-oxygen diffusion flame[J]. *Applied Catalysis B*, 2008, 79(3): 208-215.
- [21] YAO B D, CHAN Y F, ZHANG X Y, ZHANG W F, YANG Z Y, WANG N. Formation mechanism of TiO₂ nanotubes[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(2): 281-283.
- [22] CAI Wei-quan, YU Jia-guo, MANN S. Template-free hydrothermal fabrication of hierarchically organized C-AIOOH hollow microspheres[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 122(1/3): 42-47.
- [23] YU Jia-guo, YUE Lin, LIU Sheng-wei, HUANG Bai-biao, ZHANG Xiao-yang. Hydrothermal preparation and photocatalytic activity of mesoporous Au-TiO₂ nanocomposite microspheres[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 334(1): 58-64.

(编辑 杨华)