

(Ni-Mo)-TiO₂ 纳米薄膜的制备及其光催化降解 罗丹明 B 的性能

李爱昌, 赵 娣, 李 倩, 张 敬, 郑彦俊

(廊坊师范学院 化学与材料科学学院, 廊坊 065000)

摘 要: 以恒电流复合电沉积方法制备(Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜。采用 SEM、XRD 和 DRS 对薄膜的表面形貌、相结构和光谱特性进行表征, 以罗丹明 B 为模拟污染物对薄膜的光催化活性进行测定, 讨论罗丹明 B 溶液的 pH 值、通入气体以及不同辐射光波对薄膜光催化性能的影响, 并推测光催化机理。结果表明: (Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜是由 TiO₂ 纳米粒子相和纳米晶 Ni-Mo 固溶体相构成的复合薄膜。薄膜具有较高的光催化活性, 在可见光和紫外光照射下, 罗丹明 B 的降解率分别为多孔 P25 TiO₂ 粒子薄膜的 2.0 倍和 1.7 倍。复合薄膜光催化活性的提高主要源于在薄膜层中能形成(Ni-Mo)/TiO₂ 异质结和良好的电子通道, 它一方面可以促使光生电荷的分离, 另一方面加速了氧气与激发电子的还原反应。

关键词: (Ni-Mo)-TiO₂ 纳米膜; 复合电沉积; 光催化; 罗丹明 B

中图分类号: TG146.1; O643

文献标志码: A

Preparation of (Ni-Mo)-TiO₂ thin films and their photocatalytic activity of Rhodamine B

LI Ai-chang, ZHAO Di, LI Qian, ZHANG Jing, ZHENG Yan-jun

(Faculty of Chemistry and Material Science, Langfang Teachers College, Langfang 065000, China)

Abstract: The (Ni-Mo)-TiO₂ thin film was prepared by electrolytic co-deposition of Ni-Mo alloy and TiO₂ particles from a solution in which TiO₂ nano particles (P25) were suspended by stirring. The surface morphology, phase structure and optical characteristics of the thin film were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD) and diffuse reflectance ultraviolet-visible spectroscopy (DRS), respectively. The photocatalytic properties were evaluated with Rhodamine B as a model compound. The effects of pH of the Rhodamine B aqueous solution, gas bubbling through the solution, UV and visible light irradiation on the photocatalytic activity of (Ni-Mo)-TiO₂ thin film were investigated. And the photocatalytic reaction mechanism was presumed. The results show that the (Ni-Mo)-TiO₂ thin film consists of TiO₂ crystalline particles in the size of 50–100nm and Ni-Mo nano crystalline in solid solution. The (Ni-Mo)-TiO₂ film is photocatalytically more active than that of TiO₂/ITO. Under visible and UV light irradiation, the photocatalytic degradation rate of (Ni-Mo)-TiO₂ film is 2.0 times and 1.7 times as much as that of the TiO₂/ITO thin film, respectively. The increasing photocatalytic activity is mainly due to the heterojunction of (Ni-Mo)/TiO₂ and good electronic passage-way in the film, both of which can efficiently promote the separation of charges and accelerate the reaction of excited electrons with oxygen relatively to TiO₂/ITO film in photocatalytic degradation for Rhodamine B.

Key words: (Ni-Mo)-TiO₂ nanofilm; composite electroplating; photocatalysis; Rhodamine B

近年来, 半导体光催化作为一种污水处理方法引起了研究者的极大兴趣^[1-3], 在众多的半导体光催

化剂中, TiO₂ 纳米粒子以光稳定性、高效性、无毒和廉价备受人们的青睐。大多数研究者围绕光催化剂对

有机污染物的降解效率和处理后与水的分离问题展开研究。

关于 TiO₂ 的催化效率问题, 主要是光生电子与空穴的分离效率和可见光的利用问题。为此, 许多研究者致力于催化剂表面修饰研究, 常见的有金属沉积、金属和非金属离子掺杂、复合半导体及染料敏化修饰等, 其中金属沉积是最为行之有效的方法之一^[4]。多数研究者在纳米 TiO₂ 表面沉积贵金属, 如 Au、Pt、Ag、Pd 等^[5-6]。最近出现以过渡金属 Ni 修饰 TiO₂ 的报道^[7]。

纳米 TiO₂ 使用后与水分离和回收再利用是光催化降解水中污染物的第二个问题。目前, ESQUIVEL 等^[8]采用负载型光催化剂, 特别是薄膜(层)负载型光催化剂来解决。为了提高光催化剂的催化效率, 人们从开始的纯 TiO₂ 纳米粒子薄膜研制及其表面修饰逐步转向复合薄膜的制备, 从而使对 TiO₂ 薄膜的修饰由表面发展到膜内。较多的文献以非金属碳^[9](活性碳或碳纳米管)和金属镍作为复合物制备 TiO₂ 复合薄膜^[7, 10]。近年来, WU 等^[11]用化学镀方法制备了 Ni-P 合金为基质、TiO₂ 纳米粒子为分散相的(Ni-P)-TiO₂ 复合镀层光催化剂, 并研究光催化降解甲基橙的性能。

TiO₂ 薄膜的制备方法可大致分为 3 类: 气相制备^[12]、液相制备^[12]和电化学制备^[12-14]。前两种方法需要昂贵的设备、复杂的工艺、较高的处理温度以及较大的能量消耗, 相比之下, 电化学方法是一种较简单的、并且粒子的状态及分布易于控制的方法^[12-13]。本文作者以复合电沉积方法制备(Ni-Mo)-TiO₂ 纳米薄膜光催化剂, 以罗丹明 B 为模拟污染物研究薄膜的光催化性能。目前, 国内外以复合电沉积技术制备此种薄膜光催化剂的研究还鲜见报道。

1 实验

1.1 (Ni-Mo)-TiO₂ 复合薄膜的制备

实验在恒温镀槽中进行, 采用恒电流沉积, 用恒速搅拌器搅拌, 使 TiO₂ 微粒均匀悬浮于镀液中。不锈钢板作阳极, 紫铜片(1 cm×2 cm)作阴极, 非工作面用绝缘胶带封固。所用 TiO₂ 是 P25 纳米粉(德国

Degussa 公司生产, 80%锐钛矿相, 20%(质量分数)金红石相)。镀前悬浮液超声处理 20 min。镀液组成^[15]及操作条件如表 1 所列。

1.2 多孔 TiO₂ 薄膜的制备

把 4.5 g P25 TiO₂ 纳米粉加入到 150 mL 二次蒸馏水中, 加入 0.188 g 聚乙二醇(800, 分子量)粘合剂, 在 200 W 超声波中处理 1.5 h, 此为涂敷液。将导电玻璃(ITO, 15 Ω/□)放入涂敷液中, 用提拉法制备薄膜, 湿膜在空气中自然晾干, 重复涂敷 4 次, 最后放在 450 °C 的电阻炉中保温 1 h, 自然冷却至室温^[16]。

1.3 薄膜的组成、表面形貌、晶相结构和 DRS 测定

薄膜的表面形貌用 LEO1530 热场发射扫描电镜观察, 并以 Oxford 7426 型能谱仪测定薄膜表面的组成。用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(Cu K_α)以 3°掠角测定薄膜的结构。紫外-可见漫反射光谱(DRS)在 JASCO V-570 型紫外-可见-近红外分光光度计上测定。

1.4 光催化实验

室温(25 °C)下, 将 14 mL 浓度为 1 mg/L、pH=2 的罗丹明 B 溶液注入带有封盖的硬质试管(7 cm×2 cm)中, 将测试薄膜浸入溶液中并使其保持垂直状态, 以 150 W 卤钨灯为光源进行照射, 薄膜距离光源为 18.5 cm, 氧气流量为 50 mL/min。每 20 min 取样一次, 用 721 型分光光度计(波长 552 nm)测定罗丹明 B 溶液的吸光度, 并以此计算罗丹明 B 的降解率。使用的紫外光和可见光系用不同滤光片将卤钨灯发出的光波滤光而得, 紫外光的主波长为 365 nm, 可见光的最小波长为 420 nm。除 2.8 节外, 文中所用光源均为直接使用卤钨灯而未进行滤光。

2 结果与讨论

2.1 镀液中 TiO₂ 悬浮量对薄膜光催化活性的影响

对(Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜的制备工艺进行了系统的研究, 所确定的沉积条件如表 1 所列。本研究只对镀液

表 1 电沉积(Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜的镀液组成及实验条件

Table 1 Bath compositions and experimental conditions of (Ni-Mo)-TiO₂ thin films

$\rho(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/$ (g·L ⁻¹)	$\rho(\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/$ (g·L ⁻¹)	$\rho(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/$ (g·L ⁻¹)	$\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})/$ (g·L ⁻¹)	$J/$ (mA·cm ⁻²)	$t/^\circ\text{C}$	pH	Stirring rate/ (r·min ⁻¹)	$\rho(\text{TiO}_2)/$ (g·L ⁻¹)
79	48	88	Excess	95	25	10.5	360	5.0-7.0

中 TiO_2 悬浮量对薄膜光催化性能的影响进行讨论。

在表 1 的条件下, 控制电沉积时间为 15 min, 使镀液中 TiO_2 的悬浮量分别为 5.0、5.5、6.0、6.5、7.0 g/L, 制备 5 种 (Ni-Mo)- TiO_2 薄膜。按照上述光催化条件, 对浓度为 1.0 mg/L、pH=2 的罗丹明 B 溶液在通 O_2 条件下进行光催化降解实验, 各种薄膜对罗丹明 B 的降解率随时间的变化如图 1 所示。

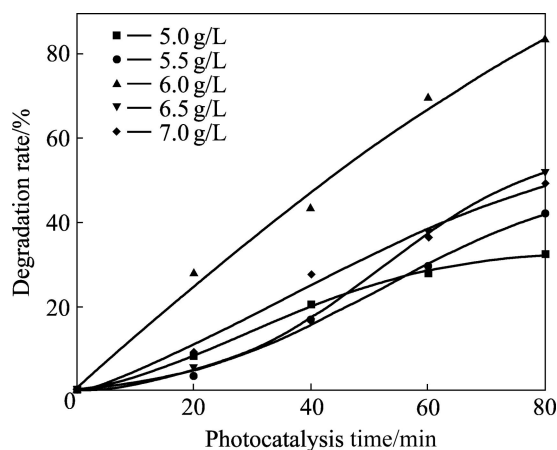


图 1 TiO_2 悬浮量对薄膜光催化活性的影响

Fig. 1 Effects of concentration of TiO_2 particles suspended in plating bath on photocatalytic activity of (Ni-Mo)- TiO_2 thin film

由图 1 可知, 随着镀液中 TiO_2 悬浮量的增加, 薄膜光催化活性先增大而后减小, 悬浮量为 6.0 g/L 时所制薄膜催化活性最高。这是复合薄膜的催化活性随薄膜中 TiO_2 含量增大而增加所引起的^[17]。鉴于文献[17]和[18]对此类实验结果已进行了深入分析, 在此不再赘述, 下面只对悬浮量为 6.0 g/L 时所制最佳薄膜进行表征。

2.2 薄膜组成和表面形貌

图 2 所示为不同 TiO_2 悬浮量下电沉积时间为 15 min 时所制得薄膜的 SEM 像。

由图 2 可知, Ni-Mo 相表面由粒径为 1.5~4 μm 较大的颗粒构成, 表面密实。(Ni-Mo)- TiO_2 为多孔薄膜, 表面由大小不等的微粒构成, 其中白色虫卵状小颗粒为 TiO_2 , 粒径大部分为 50~100 nm, 较大的球状颗粒为掺杂 TiO_2 的 Ni-Mo 微晶, 粒径多数在 0.2~0.5 μm 之间。 TiO_2 纳米粒子均匀镶嵌在薄膜表面, 其裸露部分约占薄膜总面积的 40% 左右。

能谱分析表明, Ni-Mo 合金的表面组成为含 Mo 15.78% (质量分数), 这与文献[15]基本一致。(Ni-Mo)- TiO_2 复合薄膜中 Mo 在基质合金中所占分数为 15.38%

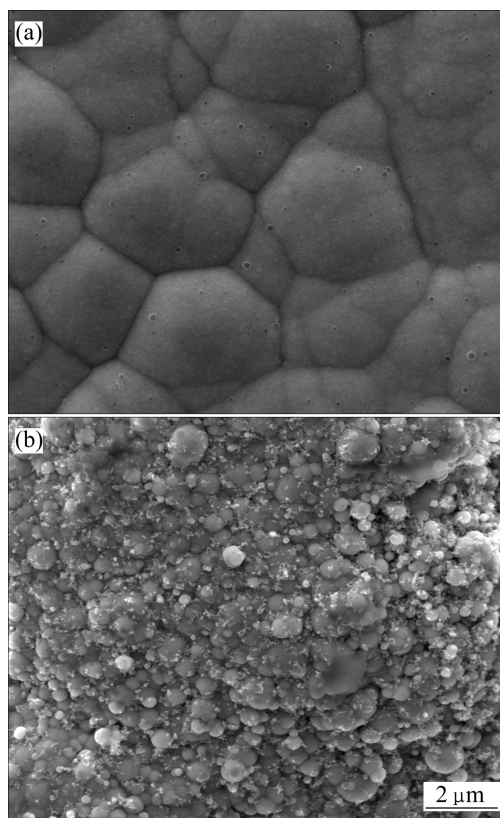


图 2 不同薄膜的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of different thin films: (a) Ni-Mo; (b) (Ni-Mo)- TiO_2

(质量分数)。合金薄膜和复合薄膜 Mo 含量基本相同。这说明 TiO_2 微粒在 Ni-Mo 合金的引入, 并未改变其化学组成。将 Ti 折算为 TiO_2 , 得到复合薄膜中 TiO_2 所占的体积分数为 13.91% (体积分数)。

2.3 薄膜的 XRD 表征

图 3 所示为合金薄膜和复合薄膜的 XRD 谱。对比图 3(a)和(b)可知, 复合薄膜在峰位 2θ 为 25.41°、48.23°、38.03°和 62.68°出现锐钛矿 TiO_2 的第 1~4 衍射峰, 其它 3 个峰的峰位与 Ni-Mo 合金的完全相同。这表明 TiO_2 微粒的引入并没有改变 Ni-Mo 合金的晶相结构。此外, 谱图中未出现金红石相 TiO_2 的衍射峰, 这可能是其含量较低缘故。

由图 3 可见, Ni-Mo 合金 3 个强衍射峰的峰位 2θ 依次为 43.83°、51.25°和 75.31°, 这与 Ni (PDF040850) 的三强衍射峰位 2θ 为 44.51°、51.85°、76.37°的接近。考虑到纯 Mo 的三强峰位 2θ 依次为 40.51°、58.61°和 73.68°, 在 Ni-Mo 的 XRD 谱中这些位置及附近并未出现 Mo 的衍射峰, 说明 Mo 在合金中并没有独立成相。基于上述实验结果, 本文作者认为 Ni-Mo 合金是以

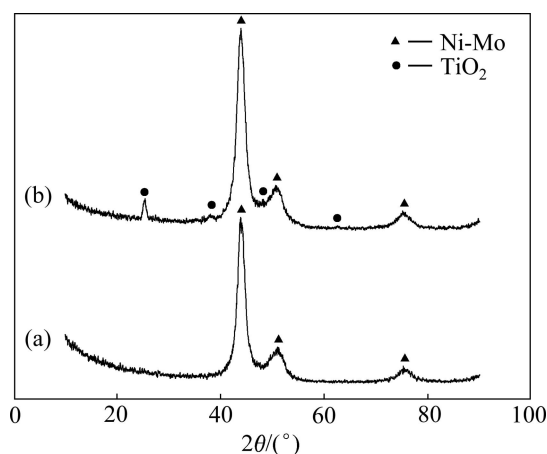


图 3 不同薄膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of different thin films: (a) Ni-Mo; (b) (Ni-Mo)-TiO₂

Ni 为溶剂, Mo 为溶质的置换型固溶体合金。Ni-Mo 合金的衍射峰位相对于 Ni 的偏离是由 Mo 原子取代 Ni 原子的晶格位置时产生的晶格畸变造成的^[19]。分别取 Ni-Mo 合金薄膜和(Ni-Mo)-TiO₂ 复合薄膜最强衍射峰依 Scherrer 公式^[19]计算晶粒平均尺寸, 结果完全相同, 均为 4.82 nm。由此可知, (Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜是由纳米 TiO₂ 粒子相与平均尺寸为 4.82 nm 的纳米晶 Ni-Mo 固溶体合金相构成的复合薄膜。

2.4 薄膜的 DRS 分析

图 4 所示为 TiO₂/ITO 和(Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜的漫反射紫外-可见光谱。TiO₂/ITO 薄膜的谱图与文献[20]相近。由图 4 可见, 两薄膜的光吸收阈值相同。在紫外光区域, (Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜的吸光强度小于 TiO₂/ITO 薄膜的, 前者与后者之比约为 75%。在可见光区域, (Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜具有较强的光吸收, 且未出现明显的光吸收峰。上述结果说明, 复合薄膜中 Ni-Mo 的存在并未使 TiO₂ 的带隙发生改变; 薄膜对可见光较强的吸收应归因于薄膜表面 Ni-Mo 金属微粒对可见光的吸收作用^[5], 它并不能有效加速光催化反应。(Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜在紫外区吸光度的减少是由于薄膜表面部分被 Ni-Mo 微粒覆盖所致。

2.5 罗丹明 B 溶液 pH 值对薄膜光催化性能的影响

图 5 所示为(Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜在通 O₂ 条件下对不同 pH 值的罗丹明 B 溶液光催化降解结果。由图 5 可知, pH=2 时, 薄膜光催化活性最高。

pH 值对光催化性能的影响主要通过改变催化剂

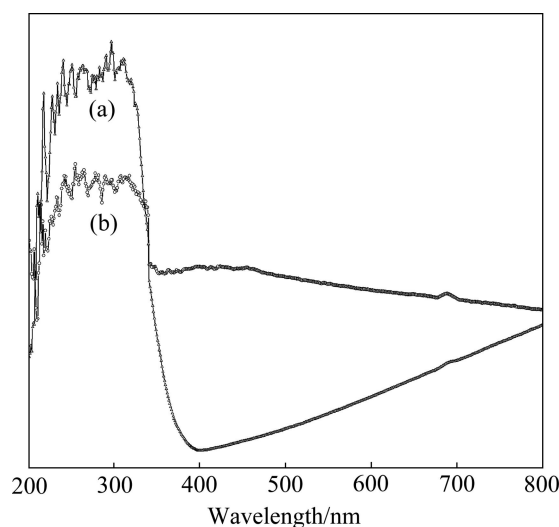


图 4 不同薄膜的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of different thin films: (a) TiO₂/ITO; (b) (Ni-Mo)-TiO₂

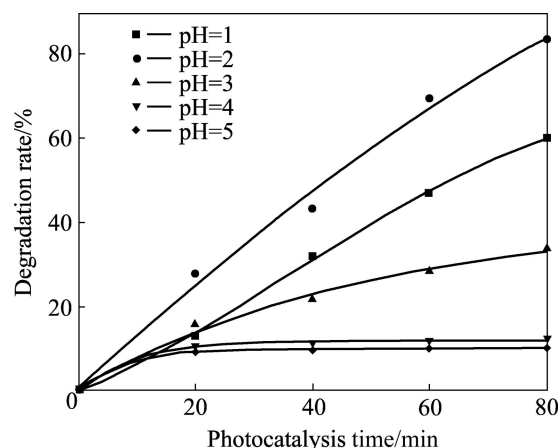
图 5 罗丹明 B 溶液 pH 值对(Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜光催化性能的影响

Fig. 5 Effect of pH of Rhodamine B aqueous solution on photocatalytic activity of (Ni-Mo)-TiO₂ thin films

的表面电子特性和表面吸附特性以及被降解物的存在形式起作用^[21]。从催化剂的表面电子特性来说, 低 pH 值有利于光催化活性的提高。这是因为当溶液 pH 值较低时(小于 TiO₂ 的等电点), 薄膜中的 TiO₂ 带正电, 这有利于光生电子向催化剂表面迁移, 阻止光生电子与空穴的复合, 从而提高光催化剂的催化效率。

然而, 就催化剂的表面吸附性能和罗丹明 B 的存在形式而言, 溶液低 pH 值又不利于光催化活性的提高。这主要是因为罗丹明 B 在酸性溶液中以阳离子形式存在, 溶液的 pH 值越低, 薄膜表面的 TiO₂ 荷正电

的数量越大,即薄膜表面电势(热力学电势)越正,由于同性电荷的静电斥力作用,则越不利于罗丹明 B 在催化剂表面的吸附,从而使光催化活性减小。在上述两种相反因素影响下,薄膜最高催化活性不是出现在最低 pH 值,而是有一最佳值。

2.6 不同气体对光催化活性的影响

图 6 所示为通入气体对光催化降解罗丹明 B 的影响。由图 6 可见,溶液中通入不同气体对复合薄膜光催化活性有显著影响。通入 O_2 光催化降解 80 min,降解率为 83.3%;而通入 N_2 光催化相同时间后,降解率只有 24.1%。

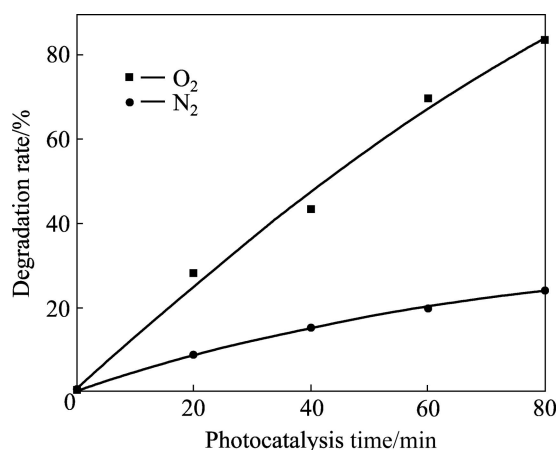


图 6 通入气体对光催化降解罗丹明 B 的影响

Fig. 6 Effect of gaes bubbling through solution on photocatalytic degradation of Rhodamine B

水溶液中光催化阴极反应有如下两种可能^[22]:



由上述实验可知, (Ni-Mo)- TiO_2 薄膜光催化罗丹明 B 的阴极反应是反应(1), 即 O_2 作为电子接收剂发生还原反应生成 $O_2^- \cdot$ 。以下光催化降解实验, 均通入 O_2 气。

2.7 薄膜的光催化性能

图 7 所示为 (Ni-Mo)- TiO_2 薄膜、 TiO_2 /ITO 和 Ni-Mo 薄膜光催化罗丹明 B 的降解率随反应时间的变化。由图可见, Ni-Mo 合金薄膜没有光催化活性, (Ni-Mo)- TiO_2 复合薄膜和 TiO_2 /ITO 薄膜光催化降解 80 min, 降解率分别是 83.3%和 56.1%, 即复合薄膜的降解率是多孔 TiO_2 薄膜的 1.5 倍。

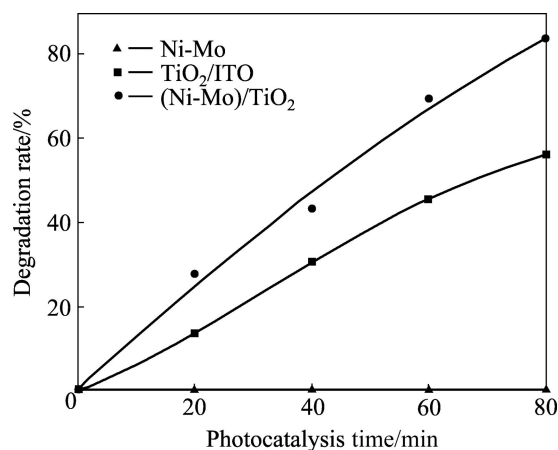


图 7 不同薄膜光催化活性的比较

Fig. 7 Comparison of Rhodamine B degradation rate of different thin films

2.8 不同光波对薄膜光催化活性的影响

卤钨灯光源所发出的光波含有紫外光和可见光两部分, 为了揭示光催化降解罗丹明 B 的机理, 本文作者用不同滤光片滤掉其中的一部分光波而分别得到紫外和可见光, 其中紫外光的主波长为 365 nm, 可见光最小波长为 420 nm。

图 8 所示为 (Ni-Mo)- TiO_2 薄膜和 TiO_2 /ITO 薄膜在上述两种光波下光催化降解罗丹明 B 的实验结果。由图 8 可知, 两种薄膜在紫外和可见光波下对罗丹明 B 均有明显的催化降解作用。复合薄膜在两种光波辐照下的光催化活性均大于 TiO_2 /ITO 薄膜的。在可见光下, 复合薄膜光催化降解 80 min, 罗丹明 B 的降解率为 67.5%, TiO_2 /ITO 的降解率为 33.0%, 前者是后者的 2.0 倍; 在紫外光下, 光催化降解相同的时间后,

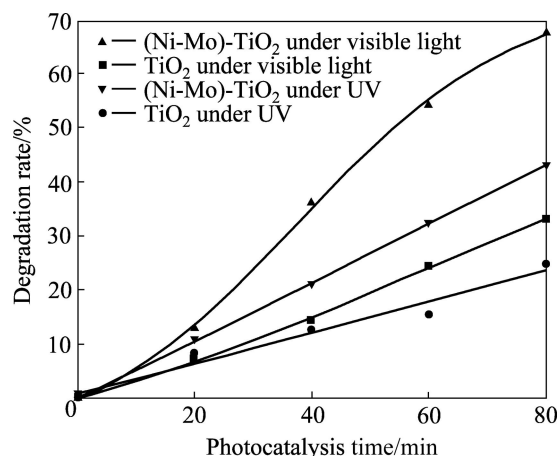


图 8 紫外光和可见光下薄膜的光催化活性

Fig. 8 Photocatalytic activity of thin films under UV and visible light irradiation

复合薄膜的降解率是 43.1%, TiO₂/ITO 的降解率为 24.8%, 前者之比为 1.7 倍。

所以出现上述实验结果主要是由薄膜的性能以及在不同光波下光催化机理不同造成的, 下面进行详细讨论。

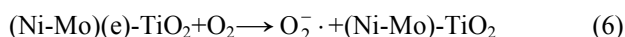
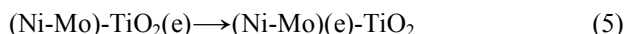
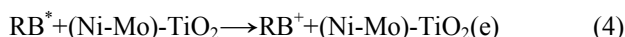
2.9 (Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜光催化降解罗丹明 B 的机理

由(Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜的 SEM 像可以看到, TiO₂ 微粒均匀镶嵌在 Ni-Mo 合金中, 并且以 50~100 nm 的粒径裸露于薄膜表面。这种结构一方面使得 TiO₂ 微粒与合金充分接触, 有效形成 Schottky 异质结, 另一方面 Ni-Mo 合金为光电子的输运提供了良好通道。纳米晶 Ni-Mo 对水溶液的阴极反应有优异的催化作用^[23], 这在反应动力学上有利于光生电荷的分离。

实验所用的辐照光波包含紫外光和可见光两部分, 光催化降解罗丹明 B 以两种不同的机理进行^[24-25]。

在紫外光照射下, (Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜中 TiO₂ 的价带电子跃迁至导带, 在 Ni-Mo 和 TiO₂ 纳米粒子形成的 Schottky 势垒作用下, 导带电子向合金中富集, 并与吸附在其上的 O₂ 发生还原作用生成 O₂⁻· 等活性物种, 这些活性物种以及价带空穴(或由此产生的·OH)进攻罗丹明 B 而使其降解。

在可见光的辐照下, 复合薄膜的光催化降解机理与紫外光不同, 可见光并不能使 TiO₂ 中的价带电子激发至导带。在可见光照射下, 吸附在 TiO₂ 上的罗丹明 B 吸收可见光被激发, 随之向 TiO₂ 的导带注入电子, 由于 Schottky 能垒的作用, 激发态电子由 TiO₂ 导带向 Ni-Mo 合金中富集, 并在合金表面和吸附 O₂ 发生反应生成 O₂⁻·、HO₂·、H₂O₂ 以及·OH 等活性物种, 这些活性物种攻击罗丹明 B(RB)并将其降解。具体机理为



综上所述, 在这两种不同的机理中, (Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜中 Ni-Mo 纳米晶合金所起的作用是相同的, 即富集并传输光电子。由于 Ni-Mo 纳米晶的作用, 使原来较慢的二氧化钛导带电子和氧气的反应变为快速过程, 因而能够抑制光生电子与空穴的复合(紫外光降解)或抑制光生电子与罗丹明 B 正离子自由基的复合(可见光降解), 从而明显提高氧化降解罗丹明 B 的速率。

实验所用卤钨灯发出的光波中可见光占很大部

分, 罗丹明 B 具有较好的光敏化性能, 因此, 在可见光照射下, 式(4)正逆反应的速率均大于紫外光照射下 TiO₂ 中光生电子和空穴产生与复合的速率。由此可知, 相对于紫外光降解, Ni-Mo 的引入对可见光催化体系光生电子复合的抑制作用更加突出。这就解释了 (Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜在可见光下的催化活性大于紫外光的实验结果。

3 结论

1) 用恒电流复合电沉积方法制备了(Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜, 该薄膜由 TiO₂ 纳米粒子相和纳米晶 Ni-Mo 固溶体相构成。

2) (Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜具有较高的光催化活性。在可见光和紫外光照射下, 对罗丹明 B 的降解率分别是多孔 P25 TiO₂ 粒子薄膜的 2.0 倍和 1.7 倍。

3) (Ni-Mo)-TiO₂ 薄膜光催化活性的提高源于薄膜层中有效形成的(Ni-Mo)/TiO₂ 异质结和良好的电子通道, 以及 Ni-Mo 纳米晶合金对 O₂ 和激发电子还原反应的催化作用。

REFERENCES

- [1] MARÍA-JOSÉ L M, RAFAEL V G, JOSÉ A. Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts[J]. *Catalysis Today*, 2005, 101: 307-314.
- [2] ANTONIADOU M, LIANOS P. Photoelectrochemical oxidation of organic substances over nanocrystalline titania: Optimization of the photoelectrochemical cell[J]. *Catal Today*, 2009, 144: 166-171.
- [3] SZABO-BARDOS E, ZSILAK Z, HORVATH O. Photocatalytic degradation of anionic surfactant in titanium dioxide suspension[J]. *Prog Colloid Polym Sci*, 2008, 135: 21-28.
- [4] HUFSCHEIDT D, BAHNEMANN D, TESTA J J. Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation[J]. *J Photochem and Photobiol A: Chem*, 2002, 148: 223-231.
- [5] 任学昌, 史载峰, 孔令仁. TiO₂ 薄膜的 Ag 改性及光催化活性[J]. *催化学报*, 2006, 27(9): 815-822.
REN Xue-chang, SHI Zai-feng, KONG Ling-ren. Silver modification of TiO₂ thin films and their photocatalytic activity[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27(9): 815-822.
- [6] HONGFAN G, MARIANNA K, MIKKO H, MARKKU L. Noble metal-modified TiO₂ thin film photocatalyst on porous steel fiber support[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 95(3/4): 358-364.

- [7] RAMÍREZ-MENESES E, GARCÍA-MURILLO A, de CARRILLO-ROMO F J, GARCÍA-ALAMILLA R. Preparation and photocatalytic activity of TiO₂ films with Ni nanoparticles[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2009, 52: 267–275.
- [8] ESQUIVEL K, ARRIAGA L G, RODRIGUEZ F J, MARTINEZ L, GODINEZ L A. Development of a TiO₂ modified optical fiber electrode and its incorporation into a photoelectrochemical reactor for wastewater treatment[J]. *Water Res*, 2009, 43: 3593–3603.
- [9] PERALTA-HERNÁNDEZ J M, MANRÍQUEZ J, MEAS-VONG Y. Photocatalytic properties of nano-structured TiO₂-carbon films obtained by means of electrophoretic deposition[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147: 588–593.
- [10] 刘少友, 吴林东, 赵钟兴, 冯庆革, 王翔, 杨朝德. Ni-TiO₂ 介孔材料的低热固相合成及其光降解甲基橙的动力学[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(5): 902–908.
- LIU Shao-you, WU Lin-dong, ZHAO Zhong-xing, FENG Qing-ge, WANG Xiang, YANG Chao-de. Synthesis of Ni-doped TiO₂ mesoporous material via solid-state reaction at low temperature and its kinetics of methyl orange photodegradation[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, 24(5): 902–908.
- [11] WU Y C, ZHANG Z M, HUANG X M, SHAN C L, LIN Z P. Study on photocatalytic degradation of electroless Ni-P-TiO₂ composite coating[J]. *Advanced materials research*, 2009, 75: 13–18.
- [12] CHEN X, MAO S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications[J]. *Chem Rev*, 2007, 107: 2891–2959.
- [13] LEI Y, ZHANG L D, FAN J C. Fabrication characterization and Raman study of TiO₂ nanowire arrays prepared by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃[J]. *Chem Phys Lett*, 2001, 338(4): 231–236.
- [14] LIU S, HUANG K. Straightforward fabrication of highly ordered TiO₂ nanowire arrays in AAM on aluminum substrate[J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2004, 85: 125–131.
- [15] FAN C L, PRIRON D L, SIEB A, PARADIS P. Study of electrodeposited nickel-molybdenum, nickel-tungsten, cobalt-molybdenum, and cobalt-tungsten as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis [J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 141(2): 382–387.
- [16] 梅燕, 贾振斌, 曹江林, 韩梅娟, 张艳峰, 魏雨. 纳米 TiO₂ 粉体的固定及其对甲醇的光电复合氧化[J]. *太阳能学报*, 2002, 23(2): 199–202.
- MEI Yan, JIA Zhen-bin, CAO Jiang-lin, HAN Mei-juan, ZHANG Yan-feng, WEI Yu. Fixdation of TiO₂ and photo-electrocatalytic performance for the oxidation of methanol[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2002, 23(2): 199–202.
- [17] 李爱昌, 傅丽, 龙运前. 复合电沉积法制备 Sn-TiO₂ 纳米薄膜[J]. *材料保护*, 2007, 40(4): 32–34.
- LI Ai-chang, FU Li, LONG Yun-qian. Study on the composite electroplating process for Sn-TiO₂ nanofilm and its photocatalytic activity[J]. *Materials Protection*, 2007, 40(4): 32–34.
- [18] 李爱昌, 骆鹏飞, 刘瑛. 电沉积制备(Ni-W-P)-TiO₂ 纳米复合电极的催化析氢性能[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(4): 712–717.
- LI Ai-chang, LUO Peng-fei, LIU Ying. Hydrogen evolution properties of (Ni-W-P)-TiO₂ composite coating as electrode materials prepared by electrolytic co-deposition[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(4): 712–717.
- [19] 范雄. 金属 X 射线衍射学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1996: 45.
- FAN Xiong. *Metal X-ray diffractometry*[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1996: 45.
- [20] LI X Z, HE C, GRAHAM N, XIONG Y. Photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous solution using a Au-TiO₂/ITO film[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, 35: 741–750.
- [21] ZHANG Y R, WANG J, KE Y Q. A novel approach of preparing TiO₂ films at low temperature and its application in photocatalytic degradation of methyl orange[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/3): 750–754.
- [22] 小久见善八. 电化学[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 66.
- ZEMPACHI O. *Electrochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 2002: 66.
- [23] 李爱昌, 龙运前, 刘辉, 路敏, 张翠丽. 复合电沉积法制备(Ni-Mo)-TiO₂ 电极及其电催化性能研究[J]. *材料科学与工程*, 2009, 17(6): 793–796.
- LI Ai-chang, LONG Yun-qian, LIU Hui, LU Min, ZHANG Cui-li. Electrochemical preparation and characteristics of (Ni-Mo)-TiO₂ composite coating used as electrode materials for hydrogen evolution[J]. *Materials Science and Technology*, 2009, 17(6): 793–796.
- [24] 尤先锋, 陈锋, 张金龙, 黄家楨, 张利中. 银促进的 TiO₂ 光催化降解甲基橙[J]. *催化学报*, 2006, 27(3): 270–274.
- YOU Xian-feng, CHENG Feng, ZHANG Jin-jong, HUANG Jia-zhen, ZHANG Li-zhong. Photocatalytic degradation of methyl orange on TiO₂ promoted by silver[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27(3): 270–274.
- [25] 籍宏伟, 马万红, 黄应平, 赵进才, 王正平. 可见光诱导 TiO₂ 光催化的研究进展[J]. *科学通报*, 2003, 48(21): 2199–2204.
- JI Hong-wei, MA Wan-hong, HUANG Ying-ping, ZHAO Jin-cai, WANG Zheng-ping. Progress of photocatalysis on TiO₂ under visible light irradiation[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(21): 2199–2204.

(编辑 李艳红)