

添加 NaBF₄ 对阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管光催化剂的影响

王竹梅 朱晓玲 李月明* 廖润华 沈宗洋

(景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 中国轻工业功能陶瓷材料重点实验室, 景德镇 333403)

摘要: 在阳极氧化电解液中添加 NaBF₄ 制得了具可见光活性的 B 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列(B/TNTs)。采用扫描电镜(FE-SEM)、能谱仪(EDS)、X 射线衍射(XRD)、傅立叶红外光谱(FTIR)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)以及 X 射线光电子能谱(XPS)对样品进行表征,以亚甲基蓝(MB)的光催化降解为目标反应评价其光催化活性。结果表明:添加 NaBF₄ 后, TiO₂ 纳米管表面形貌变化较大; B 掺入到 TiO₂ 晶格中形成 B-O-Ti 键; B 掺杂使得 TiO₂ 纳米管表面羟基量增加、光学带隙能减小、光吸收阈值红移,且 B 掺杂量越多,其相应值的变化量越大; B 掺杂能促进 TiO₂ 锐钛矿相的发育,纳米管经 550℃煅烧后仍保持未掺杂样品的锐钛矿相结构; NaBF₄ 的最佳添加量为 0.6%(w/w)时,所得样品光催化活性最佳,可见光下光催化降解 MB 的 4 h 降解率由未添加的 39.90% 提高至 75.15%,且反复使用 10 次后其光催化性能基本保持不变;总有机碳(TOC)分析结果表明, MB 在可见光下能被 B/TiO₂ 有效矿化。

关键词: B 掺杂; TiO₂ 纳米管阵列; 可见光; 光催化活性

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)06-0970-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.113

Effect of NaBF₄ Addition on the Preparation of TiO₂ Nanotubes Photocatalyst by Anodic Oxidation Method

WANG Zhu-Mei ZHU Xiao-Ling LI Yue-Ming* LIAO Run-Hua SHEN Zong-Yang

(China National Light Industry Key Laboratory of Functional Ceramic Materials, School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333403, China)

Abstract: Visible light-active boron doped TiO₂ nanotube arrays (B/TNTs) were synthesized by adding NaBF₄ in anodic oxidation electrolyte. The photocatalytic properties to methylene blue(MB) solution were investigated under visible light irradiation. FE-SEM analysis showed that the morphology of B/TNTs was obviously different. EDS, XPS and FTIR analysis indicated that boron was incorporated into the TNTs lattice to form B-O-Ti bond. B doping could effectively promote the formation of active group Ti-OH on the surface of TiO₂, decrease the band gap energy and make the absorption edges of the samples red-shifting. Such effect became stronger with the increase of the B doping concentration. XRD analysis indicated that B doping promoted the growth of anatase grains. The doped TiO₂ nanotubes can form anatase phase as pure one when calcined at 550 °C. The B/TNTs with an optimal photocatalytic activity were fabricated with the NaBF₄ concentration of 0.6%(w/w). The photocatalytic degradation rate of MB in 4 h increased from 39.90% for TNTs without NaBF₄ addition to 69% for B/TNTs, and their photocatalytic degradation ability is basically unchanged after using 10 times. The total organic carbon(TOC) removal rates indicated that the MB can be efficiently mineralized under visible light illumination.

Keywords: boron doping; TiO₂ nanotubes; visible light; photocatalytic activity

收稿日期: 2016-12-02。收修改稿日期: 2017-03-21。

国家自然科学基金(No.51462010)和江西省教育厅科学技术研究(No.51462010)资助项目。

*通信联系人。E-mail: lym6329@163.com

0 引言

电化学阳极氧化法制得的高度有序的二氧化钛(TiO₂)纳米管阵列(TNTs)除了具有传统 TiO₂ 的催化活性高、价廉、耐腐蚀性强以及无污染等一系列优点外,还具有比表面积大、电荷传递快、容易回收再利用等诸多优点,因而利用 TNTs 光催化降解有机污染物被广泛研究^[1-2]。但纯 TNTs 和其它形态的 TiO₂ 一样,存在禁带宽度大(锐钛矿 3.2 eV,金红石 3.0 eV)和电子迁移率低($10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)的问题,导致其可见光利用率和量子效率均很低,不能满足实际应用需求。拓展 TiO₂ 的光谱响应范围的途径主要有光活性染料表面敏化^[3]、窄带半导体(如 Fe₂O₃^[2]、CdS^[4]、CdTe^[4]等)修饰、贵金属(如 Au、Pt 和 Ag 等)纳米颗粒沉积^[4]及离子掺杂改性^[4]等。其中,对二氧化钛进行非金属元素的掺杂改性是近年的研究热点,Asahi 等^[5]研究发现,经过非金属修饰改性后的二氧化钛在可见光区域有显著响应,且表现出优异的光催化效率。常用的非金属掺杂元素有 N^[5-6]、B^[7-8]、C^[9-10]、卤素^[11]等,对二氧化钛进行非金属元素改性可以产生新的杂化价态,光催化剂的带隙能可以得到一定程度的降低,进而达到可见光响应的目的。当 TNTs 在含 NH₄F 的有机电解液(如丙三醇)中生成时,不仅生成的纳米管更长^[12],而且还能在 TNTs 中掺入电解液中含有的非金属元素(如 C、N 和 F)^[6,8,10],这种掺杂方法比通过后处理方式掺杂获得的 TNTs 质量更好。另外,由于 B 原子半径小,更易掺杂进入 TNTs^[8],且 TNTs 中掺杂硼能抑制光生电子-空穴的复合^[13],因而, Lu 等^[8]和 Ratnawati 等^[14]在上述有机电解液中添加 NaBF₄, 获得的 B/TNTs 有着较好的性能。但是,他们的研究均表明添加 NaBF₄ 后,纳米管的微观形貌没有明显变化,而本研究却发现微观形貌变化非常明显。另外,他们的研究并未进行表面基团,特别是与光催化性能密切相关的表面羟基吸附情况等的细致系统研究。本文通过在添加 NaBF₄ 的有机电解液中原位阳极氧化制备了 B 掺杂 TNTs,系统研究了其微观结构、表面基团、光学性能与光催化活性之间的关联。

1 实验部分

1.1 B/TiO₂ 纳米管制备

将纯度为 99.5% 的钛箔(10 mm×40 mm×0.1 mm)分别在丙酮、酒精和蒸馏水中超声清洗 15 min,再

化学抛光 60 s(抛光液 $V_{\text{HF}}:V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:4:2$),最后用蒸馏水冲洗、自然晾干备用。以钛箔作阳极,石墨棒作对电极,阳极氧化面积为 1 cm²,电极间距为 4 cm,电解液为添加少量 NaBF₄ 的乙二醇、H₂O 和 NH₄F(物质的量之比为 190:31:1)混合液,NaBF₄ 加入量分别为 0%(w/w,下同)、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%,氧化电压 60 V,氧化时间 2 h,整个反应过程在室温(25 ℃)、磁力搅拌条件下进行,得到样品用适量乙二醇超声清洗 30 s,再用蒸馏水冲洗、烘干后 550 ℃热处理 2 h,得到样品分别记为 B0、B2、B4、B6、B8。

1.2 B/TiO₂ 纳米管的表征

采用日立公司 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌,工作电压 3 kV;采用 OXFORD 公司 INCAX-sight 型能谱仪(EDS)测定样品元素及其比例;用 Bruker AXS D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)检测样品的晶相组成,工作电压 40 kV,电流 40 mA, Cu K α ($\lambda=0.154 \text{ nm}$),扫描角 15°~70°;用美国热电公司 Thermo escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析样品的表面元素组成及化学态,真空度为 10⁻⁹ Pa,单色 Al K α 射线,以污染 C1s 作结合能校正;用美国 PerkinLmer 公司 Lambda 850 型紫外-可见分光光度计检测样品的紫外-可见漫反射分光光谱,波长范围为 200~850 nm;采用美国热电集团 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪测定样品所带的表面官能团。

1.3 样品光催化活性测试

将 pH 值为 2.10 的 10 mg·L⁻¹ 亚甲基蓝(MB)与 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 混合溶液作为模拟污染物,将样品浸入装有 10 mL 模拟污染物的透光性良好的小容器中,暗吸附 30 min 后,用上海第三分析仪器厂 721 型分光光度计在 655 nm 测试吸光度(A_0)。然后用白炽灯(波长 400~780 nm)在垂直于纳米管片方向照射 4 h 后取样 3 mL 测其吸光度(A_t)。由下式计算其降解率 D :

$$D = (A_t - A_0) / A_0 \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 B/TiO₂ 纳米管阵列表面形貌及元素分析

图 1 为添加不同量 NaBF₄ 制备 TNTs 阳极氧化过程中的电流-时间曲线。由图可见,电流变化分 3 个阶段:(1)初始阶段:初始电流均较大,随后急剧下降;(2)再次上升又下降阶段;(3)平稳阶段。由初始时

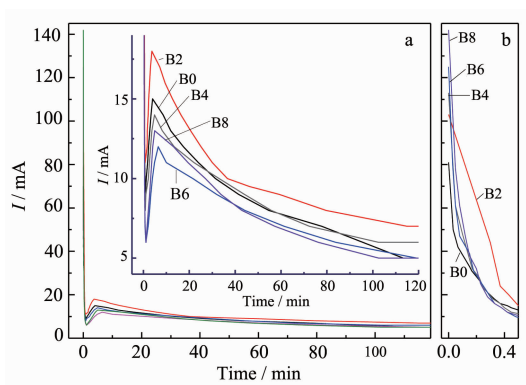


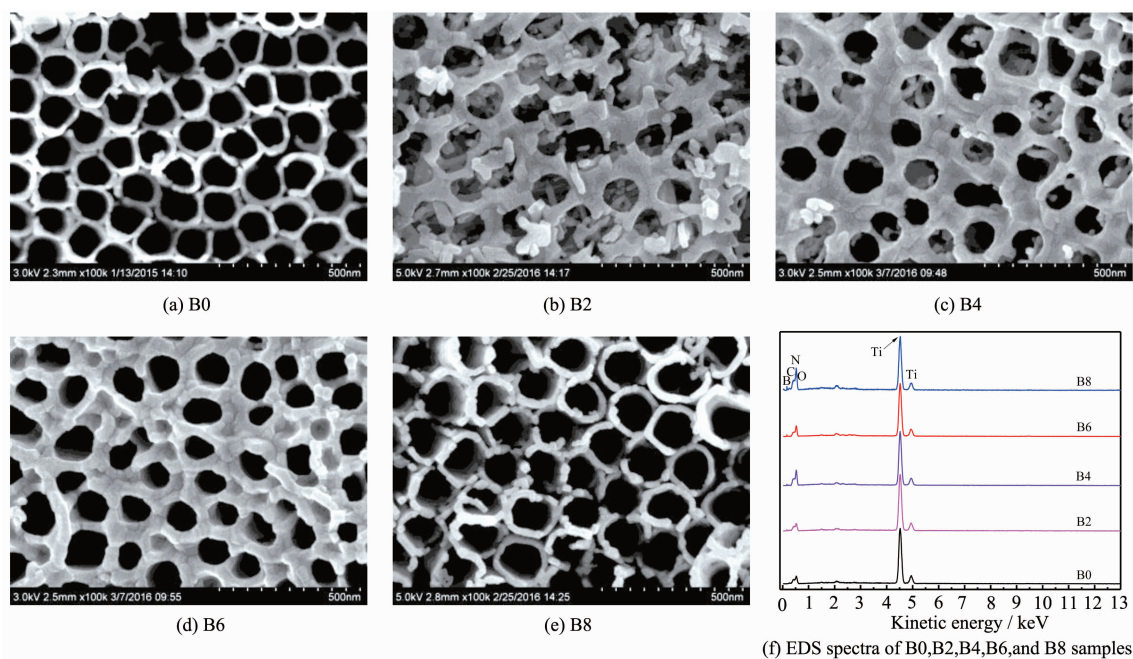
图 1 阳极氧化过程各样品的电流-时间曲线

Fig.1 Current-time curves of the samples in the anodic oxidation process

间段放大图(图 1b)可见,初始时未添加 NaBF_4 的 B0 电流最小,随着 NaBF_4 添加量的增加,初始电流也随之增大,B8 的初始电流最大,这是因为 NaBF_4 在溶液中解离为 Na^+ 和 BF_4^- ,溶液的电导率增加导致的。由电流放大图(图 1a)观察第二阶段可见, NaBF_4 添加量为 0.2% 的 B2 再次上升时电流最大,而当 NaBF_4 添加量大于 0.2% 后,再次上升时电流不但比 B2 小,而且比 B0 也小,这可能是 NaBF_4 的添加量较大时,会使电极表面钝化造成的。

图 2 为各样品(B0、B2、B4、B6、B8)表面 SEM 照片和 EDS 图谱。由图可见,未添加 NaBF_4 的 B0 样品

(图 2a)每个纳米管之间连接紧凑,表面平整,其纳米管上端开口,内径 70~140 nm,管壁厚 15~30 nm;添加 NaBF_4 量最少的 B2 样品(图 2b)表面形成了一些深浅不一的圆孔,孔内和孔表面有许多无规则的颗粒状物体,这应该是由 0.2% NaBF_4 的添加,阳极氧化电流增大(图 1b),腐蚀过程相对激烈,从而在形成纳米管的过程中,管内不但有纵向腐蚀,同时还伴随着横向腐蚀,致使表面部分腐蚀有些脱落、且大部分管坍塌形成的;随着 NaBF_4 添加量增加至 0.4% (B4, 图 2c),由于表面钝化(见图 1 分析),腐蚀没有 B2 样品激烈,从而形成了不太规则的纳米管,但大部分管内仍可观察到横向腐蚀造成的颗粒状物质;当 NaBF_4 添加量增加至 0.6% (B6, 图 2d)时,表面钝化更严重,腐蚀更缓慢,从而形成比较规则的纳米管,内径 50~130 nm,管壁厚 25~70 nm,单位面积中的纳米管个数明显比未添加 NaBF_4 的 B0 样品少;当 NaBF_4 添加量进一步增加至 0.8% (B8, 图 2e)时,此时 NaBF_4 量比较多,虽然 BF_4^- 刻蚀 Ti 和 TiO_2 相对于 F^- 更温和^[15],但 BF_4^- 在溶液中解离形成 F^- 的量不容忽视($\text{BF}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{F}^- + 3\text{H}^+$ ^[16]),此时溶液的侵蚀能力增强,在钝化和侵蚀作用的双重作用下,最终形成的表面形貌与 B0 非常相似。上述 B2、B4、B6 及 B8 样品的形貌与 Ratnawati 等^[14]报道的结果不一致,那是因为本研究中的 NaBF_4 添加量是该文献的

图 2 添加不同量 NaBF_4 样品的 SEM 照片及 EDS 图谱Fig.2 SEM images and EDS spectra of the samples with different NaBF_4 concentration

10 倍左右,所以造成的影响较大。

图 2(f) 为各样品的 EDS 图谱表面元素组成,各样品包含元素 Ti、O、C 和 N 四种元素,其中元素 C 和 N 为阳极氧化过程中分别由乙二醇^[8]和 NH₄F^[6]引入;添加 NaBF₄ 的 B2、B4、B6 和 B8 样品均检测出 B 元素,其含量(原子百分数)分别为 0.73%、1.96%、2.17%、1.44%。

2.2 纳米管阵列的晶型结构表征

图 3 为各样品(B0、B2、B4、B6、B8)的 XRD 图。由图可见,所有样品的衍射峰只有锐钛矿相 TiO₂ (PDF#894921)和金属 Ti(PDF#882321),金属 Ti 峰属于 TNTs 下层的钛基底,说明 TNTs 的晶型结构没有因 NaBF₄ 的添加而改变;对比 25.4°的(101)晶面峰可见,添加 NaBF₄ 各样品的该峰均不同程度增强了,B 掺杂量最高的 B6 样品峰强最高,说明 B 掺杂能促进 TiO₂ 锐钛矿相的发育;由图 3b 可以看出,添加 NaBF₄ 后各样品的锐钛矿相主晶相峰均稍微往左偏移了,这是因为 B 取代了 Ti,由于 B 的价态(B³⁺)和 Ti(Ti⁴⁺)不一样,容易形成氧空位而导致晶格变大,或者是 B 掺入晶格间隙造成的,且峰偏移量的变化趋势也与 B 掺杂量的变化趋势一致(见 XPS 分析)。

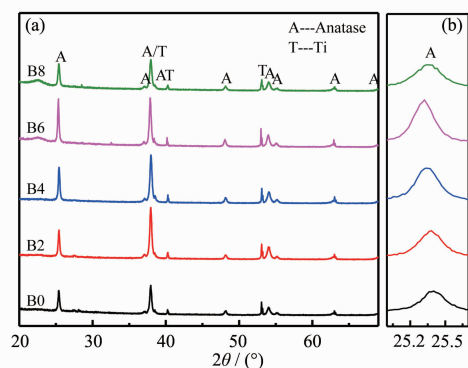


图 3 添加不同量 NaBF₄ 制备样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the samples with different NaBF₄ concentration

2.3 XPS 分析

采用 X 射线光电子能谱(XPS)分别对各样品的表面元素组成及元素化学态进行了分析,其全谱分析见图 4。由图可见,各样品中主要成分为 Ti、O、C、N 四种元素,其中 N、C 来源见 EDS 分析;添加 NaBF₄ 的 TNTs 在 191.4 eV 结合能附近检测出 B1s 的特征峰。

图 5 为添加不同量 NaBF₄ 样品表面 B1s 的 XPS 能谱图。由图可见,在结合能 192.48 eV 附近检测到

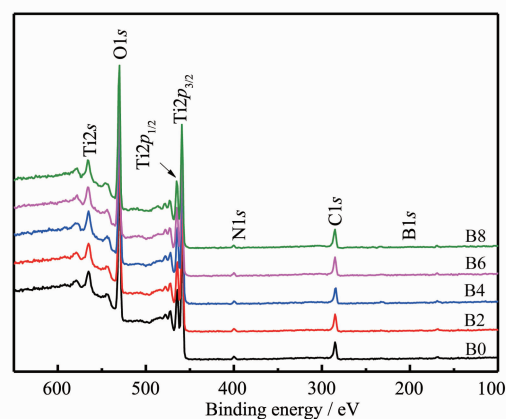


图 4 添加不同量 NaBF₄ 制备样品的 XPS 全谱图

Fig.4 XPS survey spectra of the samples with different NaBF₄ concentration

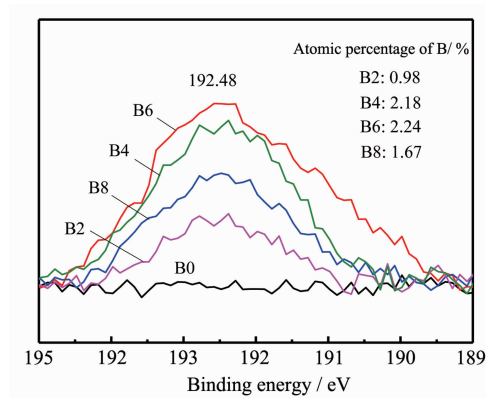


图 5 添加不同量 NaBF₄ 制备样品表面 B1s 的 XPS 能谱图

Fig.5 XPS spectra of B1s for the samples with different NaBF₄ concentration

添加 NaBF₄ 的样品出现了 B1s 峰。TiB₂ 中 Ti-B 键 B1s 结合能为 187.5 eV, B₂O₃ 中 B-O 键 B1s 结合能 193.0 eV, 图 5 中 192.48 eV 响应峰应该是 TiB₂ 和 B₂O₃ 的结合状态 Ti-O-B 键结合能数据,这与相关文献报道的 B 掺杂 TiO₂ 的 B1s 峰((Ti-O-B-O-Ti))一致^[17-20]。由图 5 还可看到,掺杂量随着 NaBF₄ 添加量的增加呈先增大后减小的趋势,B6 样品最大,达 2.24%,这是因为随着 NaBF₄ 添加量的增加,反应附着在纳米管表面的 B 也增加,但当 NaBF₄ 添加量过多(如添加 0.8%)时,溶液的腐蚀能力增强,形成的纳米管多且管壁薄,从而使样品表面对 B 的反应吸附量减少。各样品的硼掺杂量与变化趋势均能验证 EDS 检测所得 B 含量结果。

图 6 为各样品表面 O1s 的 XPS 能谱图。由图可见,O1s 可拟合为 2 个峰,低结合能 530.0 eV 左右的

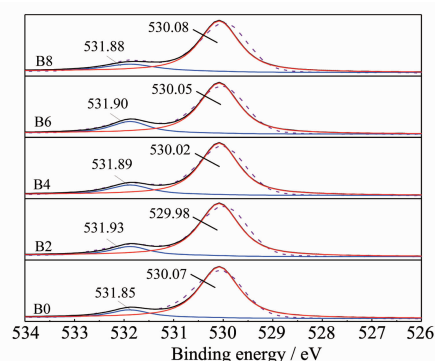


图 6 添加不同量 NaBF_4 制备样品表面 O1s 的 XPS 能谱图

Fig.6 XPS spectra of O1s for the samples with different NaBF_4 concentration

峰(O1s 峰 2)对应的是 Ti-O 键;高结合能 531.9 eV 左右的肩峰(O1s 峰 1),为吸附在 TiO_2 表面的羟基氧峰^[21-22]。两峰面积的比例大小见表 1。

由表 1 可见,B 掺杂后,吸附在样品表面的羟基数量较未掺杂样品均增加了,说明 B 的掺杂,有利于促进 TNTs 表面活性羟基基团的增加,且基团数量随着 NaBF_4 添加量的增加呈先增加后减小的趋

表 1 添加不同量 NaBF_4 制备样品表面 O1s 的 XPS 谱峰参数

Table 1 Peak parameters for O1s XPS spectra of the samples with different NaBF_4 concentration^a

Sample	Peak 1 of O1s			Peak 2 of O1s		
	B.E. / eV	Area	Content / %	B.E. / eV	Area	Content / %
B0	531.85	9 285.01	12.67	530.07	63 946.30	87.33
B2	531.93	7 188.75	13.57	529.98	45 802.32	86.43
B4	531.89	9 614.72	16.31	530.02	49 317.60	83.69
B6	531.90	10 114.75	18.12	530.05	45 705.68	81.82
B8	531.88	7 717.46	14.96	530.08	43 838.69	85.04

^aB.E.; binding energy; The content is expressed as an atomic percentage.

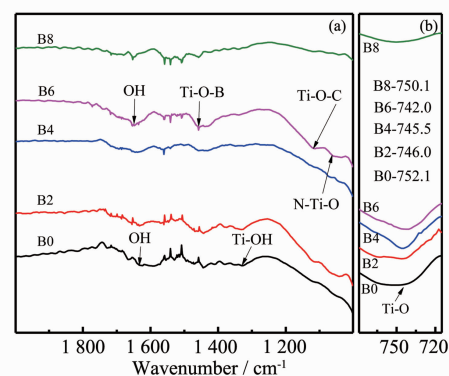


图 7 添加不同量 NaBF_4 制备样品表面的红外图谱

Fig.7 FTIR spectra of the samples with different NaBF_4 concentration

势,这与 B 掺杂量的变化趋势一致(图 5)。

2.4 FTIR 分析

图 7 为各样品表面 FTIR 图谱。图 7a 中, $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$ 附近的窄峰为 TiO_2 表面吸附水分子的羟基 O-H 键的弯曲振动峰^[23]; $1\ 445\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰归属于 Ti-O-B 键的特征吸收峰^[24]; $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 附近的小峰为 N 掺杂取代形成的 N-Ti-O 键^[12]; $1\ 125\ \text{cm}^{-1}$ 左右的小峰可能是 C 掺杂成为填隙原子形成的 Ti-O-C 键^[25];由于 FTIR 分析是定性和半定量分析,且 TiO_2 膜较薄导致测试得出的上述吸收峰峰强普遍偏小,因而只能确定官能团的存在与否,而各样品官能团的峰强对比不明显。由图 7b 可以看出,在 $750\ \text{cm}^{-1}$ 左右区间有一个尖而强的吸收带,这是 TiO_2 晶体表面的 Ti-O 键的伸缩振动和变角振动峰^[26],对比 TNTs(B0)和 B/TNTs(B2、B4、B6、B8)在该区间的特征吸收峰位置,发现掺 B 使 Ti-O 的特征吸收峰向低波数发生微小偏移(图 7b),这是因为掺杂元素 B 的原子数小于 Ti,使得阴离子基团的吸收峰位置向低波数频移^[27],B6 样品的 B 掺入量最多(2.24%),该吸收峰的偏移量也最大。

2.5 UV-Vis 漫反射和带隙能分析

图 8 中的插图 of 各样品的 UV-Vis 漫反射图谱,图 8 为反射图谱经由 Kubelka-Munk 方程转换得到的谱线,图 8 中的插表列出了由谱线计算得出的各样品光学带隙值与光吸收阈值。未掺杂的 TNTs(B0)光学带隙值为 $3.24\ \text{eV}$,与锐钛矿 TiO_2 P25 带隙值 $3.28\ \text{eV}$ 接近^[14];随着 NaBF_4 添加量的增加,B 掺杂量先增加后减小(见 XPS 分析),光学带隙值和光响应阈值也相应变化,且 B 掺杂量越多变化越明显,如 B4、B6 样品的 B 掺杂量(原子百分数)分别为 2.18%、2.24%,光学带隙值分别减小至 3.05 、 $3.01\ \text{eV}$,光吸收阈值分别红移至 407 、 $412\ \text{nm}$ 。

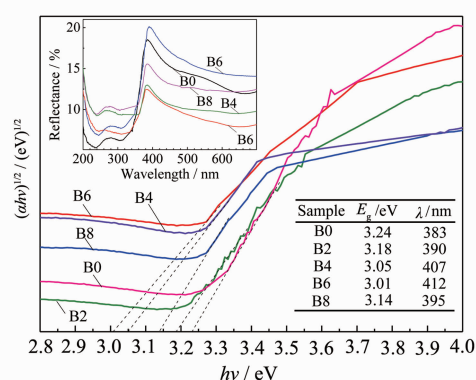
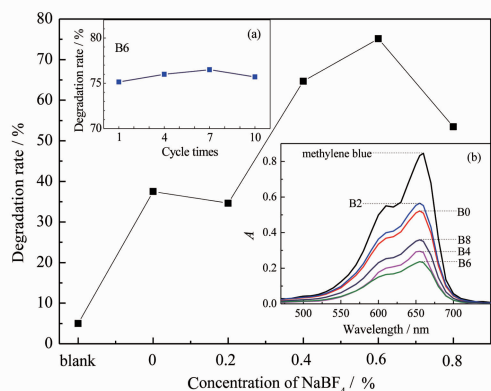


图8 添加不同量 NaBF₄ 制备样品的 Kubelka-Munk 转换谱线及 UV-Vis 漫反射图谱

Fig.8 Plots of the $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs the energy of absorbed light and UV-Vis diffuse reflectance spectra of the samples with different NaBF₄ concentration

2.6 光催化结果分析

图9为各样品在可见光下的光催化活性及空白降解率(5%)。由图可见,B/TNTs样品的光催化活性呈先增加后减小趋势,B6光催化活性最高,达75.15%,比未掺杂样品高35.25%;除B2样品外,B/TNTs样品的光催化活性均比未掺杂TNTs样品好。究其原因,一是B元素的缺电子特征,使TiO₂表面的Lewis酸性增强,在光催化水溶液反应体系中,TiO₂表面吸附的OH⁻数量增多,而OH⁻能捕获TiO₂的光生空穴转化为·OH^[28],从而提高TiO₂的光催化活性^[29-30],随着NaBF₄添加量的增加,进入晶格的B含量先增大后减小,B6样品最多,表面活性基团Ti-



Inset: (a) Reusability of B6 for the photodegradation of MB; (b) UV-Vis absorption spectra of methylene after photodegradation

图9 添加不同量NaBF₄样品在可见光下光催化活性对比

Fig.9 Visible light photoactivities of the samples with different NaBF₄ concentration

OH所占比例也呈同样趋势(表1);二是B掺杂降低了B/TNTs的光学带隙值,特别是掺杂量比较大的B4和B6样品,带隙值降低较多,光吸收阈值红移,可见光的吸收能力增加,这也有利于提高光催化活性;三是B掺杂提高了B/TNTs锐钛矿相结晶度(见XRD分析),且B6样品最好,使得作为载流子复合中心的晶粒边界和非晶区减少了^[31],这也有利于提高其光催化活性;四是纳米管的微观形貌,规则完好的微观形貌有利于光催化反应的进行,因而B6样品光催化活性最好。

图9中的插图(a)为B6样品在可见光下降解MB 4 h的重复使用曲线。从图可以看出,B6纳米管重复使用10次后,其光催化降解能力基本保持在75%左右,同时其重量也没有明显损失,说明B/TiO₂纳米管具有良好的重复使用性。图9插图(b)则为MB被不同B掺杂量样品降解前后的吸收光谱。由图可见,各样品降解MB前后溶液的吸收光谱的形状没有改变,只是峰强降低了,说明余下未降解的物质仍为MB,且未生成能在400~800 nm波长范围能检测到的有色中间产物。

图10为各样品在可见光下降解MB溶液的有机总碳量(TOC)与光照时间曲线。对比图8图和图9可见,溶液的矿化率与MB的降解率基本一致,说明MB降解后已完全矿化为无机小分子物质,没有生成其它有机中间产物。

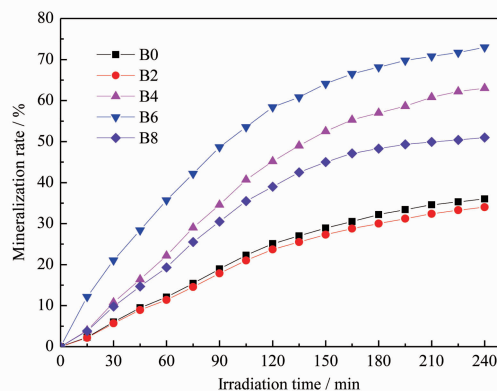


图10 添加不同量 NaBF₄ 制备样品在可见光下降解 MB 溶液的有机总碳量浓度变化

Fig.10 Total organic carbon(TOC) concentration changes for visible light photodegradation of MB by the samples with different NaBF₄ concentration

3 结论

(1) 添加 NaBF₄ 后,B/TNTs 表面形貌不同程度

发生了变化;B 掺入到 TiO_2 晶格中形成 B-O-Ti 键;B 掺杂使得 B/TNTs 表面羟基量增加、光学带隙能减小、光吸收阈值红移,且 B 掺杂量越多,其相应值的变化量越大;B 掺杂能促进 TiO_2 锐钛矿相的发育,B/TNTs 经 550 $^\circ\text{C}$ 煅烧后仍保持未掺杂样品的锐钛矿相结构。

(2) NaBF_4 的最佳添加量为 0.6%,光催化活性最佳,可见光下光催化降解 MB 4 h 的降解率由 TNTs 的 39.90%提高至 B/TNTs 的 75.15%,这是因为此条件下 B/TNTs 表面形貌最规则、表面 B 原子浓度最大、光学带隙能最小、光吸收阈值红移最多及表面吸附羟基量也最多。

(3) 总有机碳(TOC)分析结果表明,MB 在可见光下能被 B/TNTs 有效矿化;B/TNTs 样品重复使用性能稳定,反复使用 10 次后光催化性能基本保持不变。

参考文献:

- [1] Niraula M, Adhikari S, Lee D Y, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2014**,**593**(6):193-197
- [2] HUAND Yi-Cao(黄益操), ZHAO Zhe-Fei(赵浙菲), LI Shi-Xiong(李世雄), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(1):133-139
- [3] So S, Hwang I, Schmuki P. *Energy Environ. Sci.*, **2015**,**8**(3): 849-854
- [4] WANG Ying-Ying(王莹莹), CAI Jian-Huai(蔡健怀), SUN Lan(孙岚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(4):647-656
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293** (5528):269-271
- [6] Wu H J, Zhang Z H. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**(21): 13481-13487
- [7] Lin X X, Liu J, Fu D G. *Adv. Mater. Res.*, **2014**,860-863: 907-910
- [8] Lu N, Zhao H M, Li J Y, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, **62**(3):668-673
- [9] Parayil S K, Kibombo H S, Koodali R T. *Catal. Today*, **2013**, **199**(1):8-14
- [10] Hassan F M B, Nanjo H, Venkatachalam S, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195**(18):5889-5895
- [11] Sun H Q, Wang S B, Ang H M, et al. *Chem. Eng. J.*, **2010**, 162(2):437-447
- [12] Muhamed A E R, Rohani S. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**: 1065-1086
- [13] Wu Y, Xing M, Zhang J, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, **97**(1/2):182-189
- [14] Ratnawati, Gunlazuardi J, Dewi E L, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**,**39**(30):16927-16935
- [15] Li H, Xing J, Xia Z, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**139**(26): 331-336
- [16] Nebergall W H, Translated by MA Wei(马维). *General Chemistry*(普通化学). Beijing: Peoples Education Press, **1979**:286
- [17] Zaleska A, Sobczak J W, Grabowska E, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**,**78**(1):92-100
- [18] Gopal N O, Lo H H, Ke S C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130** (9):27602761
- [19] Zhao W, Ma W H, Chen C C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(15), 4782-4783
- [20] Jhen D M, Yang D, Wang A Q, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**,**45**(12): 4110-4116
- [21] Silversmit G, Doncker G D, Gryse R D. *Surf. Sci. Spectra*, **2002**,**9**(1):21-29
- [22] Liu Z L, Guo B, Hong L, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2000**, **66**(1):161-167
- [23] Pang Y L, Abdullah A Z. *Chem. Eng. J.*, **2013**,**214**(1):129-138
- [24] Liu G, Sun C, Cheng L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113** (28):12317-12324
- [25] Parra R, Góes M S, Castro M S, et al. *Agric. Biol. Chem.*, **2008**,**20**(10):481-484
- [26] Hu S, Wang A, Li X, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2010**,**71** (3):156-162
- [27] YUAN Xin-Hua(袁新华), LIU Li-Ming(刘黎明), YING Wei-Bin(应伟斌). *Chin. Spectrosc. Spectral Anal.*(光谱学与光谱分析), **2007**,**27**(7):1355-1358
- [28] Fujihira M, Satoh Y, Osa T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**,**55** (3):666-671
- [29] SU Wen-Yue(苏文悦), CHEN Yi-Lin(陈亦琳), FU Xian-Zhi(付贤智), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2001**,**22**(2):175-671
- [30] Yeung K L, Yau S T, Maira A J, et al. *J. Catal.*, **2003**,**219** (1):107-116
- [31] Paulose M, Mor G K, Varghese O K, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2006**,**178**(1): 8-15