

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的制备及光催化性能的研究

胡亚微, 高慧, 王晓芳

(陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 西安 710021)

摘要: **目的** 获得在可见光下光催化活性较好, 且可回收、可重复利用的光催化材料。**方法** 在钛基底上采用阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列 (TiO_2 NTAs), 将 TiO_2 NTAs 在 10% 尿素溶液中浸渍不同时间后, 在氮气保护下高温热分解, 制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs 复合薄膜。采用 XRD、SEM、TEM 对复合薄膜进行物相及形貌的表征, 在可见光照射下, 通过亚甲基蓝溶液的催化降解实验来评估复合薄膜的光催化活性。**结果** 在 10% 尿素溶液中浸渍不同时间后所获得的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs 样品, 其可见光催化活性均较纯 TiO_2 NTAs 有所提高, 而且随浸渍时间的增加, 其可见光催化活性依次增加。浸渍时间为 6 h 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs 样品, 在可见光下的光催化活性最高, 在 120 min 内对亚甲基蓝的降解率可达 73%。继续增加浸渍时间, 所获得的 TiO_2 NTAs 样品的可见光催化活性有所降低。**结论** $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 TiO_2 NTAs 复合, 可以有效提高 TiO_2 NTAs 的光催化活性, 其原因是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的复合提高了载流子的传递效率, 同时也提高了对可见光的吸收。

关键词: TiO_2 纳米管阵列; $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 光催化活性; 阳极氧化; 亚甲基蓝

中图分类号: TQ426.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)12-0113-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.12.016

Preparation and Photocatalytic Performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ Nanotubes Arrays

HU Ya-wei, GAO Hui, WANG Xiao-fang

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain a kind of photocatalytic material with high activity and able to be recycled and reused under visible light. Firstly, TiO_2 nanotubes arrays (TiO_2 NTAs) were prepared on titanium substrate by anodic oxidation method. Then, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs composite films were prepared through high temperature thermal decomposition under nitrogen protection by dipping TiO_2 NTAs in 10% urea solution for different time. XRD, SEM and TEM were used to characterize the phase and morphology of the composite films. Under visible light irradiation, the photocatalytic properties of composite films were evaluated by the catalytic degradation experiments of methylene blue solution. The photocatalytic activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs dipped in the 10% urea solution for different time was higher than that of pure TiO_2 NTAs. Simultaneously, the photocatalytic activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs was increasing with the increase of dipping time. Moreover, the photocatalytic activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs dipped in the urea solution for 6 h was the highest under the visible light and the degradation rate of methylene blue could reach 73% for 120 min. With the continuous prolonging of dipping time in urea solution, the photocatalytic ac-

收稿日期: 2018-04-13; 修订日期: 2018-11-26

Received: 2018-04-13; Revised: 2018-11-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21201115)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21201115)

作者简介: 胡亚微 (1980—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为无机功能材料。邮箱: huyawei@sust.edu.cn

Biography: HU Ya-wei (1980—), Female, Doctor, Vice professor, Research focus: inorganic functional materials. E-mail: huyawei@sust.edu.cn

tivity of g-C₃N₄/TiO₂ NTAs decreased. g-C₃N₄ combined with TiO₂ NTAs can improve the photocatalytic activity of TiO₂ NTAs, because the composite g-C₃N₄ improves the transmission efficiency of carrier and also promotes the absorbance of visible light.

KEY WORDS: TiO₂ nanotube array; g-C₃N₄; photocatalytic activity; anodic oxidation; methylene blue

随着环境问题的日益严峻,光催化降解有机污染物成为了最有前途的绿色化学技术之一^[1]。在众多的光催化材料中,TiO₂光催化剂在光照下表现出强氧化性、无毒性和长期稳定性等优点,具有重要的应用前景^[2]。与其他形态的纳米 TiO₂ 相比,TiO₂ 纳米管具有更大的比表面积和强的吸附能力,而且高度有序的纳米管阵列取向性好,更易于电子的传输,减少光生电子-空穴对的复合,使得 TiO₂ 纳米管在光催化降解有机污染物^[3-7]、电极^[8]、储氢^[9]和氢敏材料^[10]方面被广泛地研究。由于 TiO₂ 光催化剂带隙较宽(3.2 eV),而对于纳米材料而言,较宽的带边吸收阈值限制了其对可见光的利用^[11]。同时快速的光生电子和空穴复合给光催化降解效率带来了负面影响,从而限制了其实际应用。因此 TiO₂ 光催化剂的改性和优化是目前研究的重要任务^[1]。目前对 TiO₂ 纳米材料改性和优化的方法主要是通过无机物(金属^[12]、非金属^[13]和金属化合物^[2,8])和有机物^[14]掺杂复合来降低带隙,扩大光响应范围,且降低光生电子和空穴的复合几率,提高其对太阳光的利用率。而类石墨相氮化碳材料(C₃N₄)的带隙较窄(2.69 eV),可以吸收可见光,具有高的热稳定性和化学稳定性,易于制备,是近年来光催化剂研究的热点^[15]。近年来,对于 TiO₂ 和 g-C₃N₄ 复合材料^[13,16]的研究越来越多。如 Tong 等^[17]通过将 TiO₂ 与 g-C₃N₄ 热氧化刻蚀相结合的方法,制备了片状的 g-C₃N₄/TiO₂ NTAs 纳米复合材料;Wang 等^[18]通过煅烧 P25 和尿素的混合物制备 g-C₃N₄/TiO₂ 复合材料;Wei^[19]等以 PAA-Ti/TiO₂ 和三聚氰胺为前驱体,研制了一种制备介孔 g-C₃N₄/TiO₂ 复合新型材料。因此选用 g-C₃N₄ 与 TiO₂ 复合是提高 TiO₂ 性能的一种方法。由于对于可回收、可重复利用的 g-C₃N₄/TiO₂ 可见光催化薄膜材料的报道相对较少,因此文中通过阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列,并经过简单的浸渍提拉、保护气中煅烧的方法制得具有可见光活性的 g-C₃N₄/TiO₂ 复合光催化薄膜。该方法简单易控,没有污染,制得的 g-C₃N₄/TiO₂ 光催化薄膜性能稳定,且容易回收,可重复利用,具有良好的可见光催化活性。

1 试验

1.1 g-C₃N₄/TiO₂ 可见光催化薄膜的制备

阳极氧化条件为:以抛光液($V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{蒸馏水})=1:3:5$)处理的钛箔试样片(纯度为 99.5%,尺寸 1.5 cm×1 cm×0.3 mm)为阳极,Pt 电极

为阴极,0.5%(质量分数)的 NH₄F 和 2%(体积分数)H₂O 的乙二醇混合液为电解液,电压 40 V,两电极间距为 2 cm,氧化 3 h。整个阳极氧化过程在室温(25℃左右)下进行,且伴随磁力搅拌。将阳极氧化后的试样用去离子水冲洗、冷风吹干,放于马弗炉中,以 5℃/min 升温至 550℃,并保温 4 h,最后随炉冷却至室温,制得 TiO₂ 纳米管阵列^[20]。

将热处理过的 TiO₂ 纳米管阵列钛箔试样片分别浸泡到 10%(质量分数)尿素水溶液中 0、2、4、6、8、10 h 后,用去离子水冲洗,备用。将装有 TiO₂ 纳米管钛箔试样片的瓷舟置于管式炉中,通氮气作为保护气体,以 5℃/min 升温至 550℃后保温 1 h,最后随炉自然冷却至室温,即可制得 g-C₃N₄/TiO₂ 复合薄膜。

取一定量的尿素于坩埚中,用锡纸封口,并扎一些小孔后盖好盖子,然后放在马弗炉中,以 5℃/min 升温至 550℃后保温 1 h,最后随炉自然冷却至室温,即可制得黄色的纯 g-C₃N₄ 样品。

1.2 表征和测试

采用日本 Rigaku D/Max-3c 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)分析样品物相,条件:Cu-Kα 为入射源,扫描速率和范围分别为 8(°)/min 和 20°~70°。采用日本 Rigaku-S4800 型扫描电子显微镜(FE-SEM)和美国的 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜(TEM)对样品的微观形貌进行分析;采用紫外-可见漫反射光谱仪(Lambda 950,PerkinElmer)测定样品的吸收光谱图。采用德国 Bruker 公司生产的 VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪测试样品的吸收光谱,扫描范围为 4000~400 cm⁻¹。采用美国 Ametek 公司的 Parstat Mc 型电化学工作站测试交流阻抗谱(EIS),测试采用三电极系统,制备的薄膜样品为工作电极,铂片和饱和甘汞电极分别为对电极和参比电极,0.1 mol/L Na₂SO₄ 作为电解液。

使用上海佳鹏科技有限公司生产的 CHX 系列光化学反应仪对样品的光催化性能进行测定,采用 500 W 的氙灯作为光源,并安装滤光片以获得 λ>420 nm 的光。光照前,将制得的样品浸入到 5 mL 5 mg/L 的亚甲基蓝(MB)溶液中,在黑暗下静置 30 min,使其达到吸附-脱附平衡。随后采用紫外可见分光光度计(UV-2100 型,Shimadzu),每隔 30 min 光照后取上清液测其吸收光谱,并记录其在 664 nm 处的吸光度。通过 C_t/C_0 来评价制备的样品对亚甲基蓝的光降解程度,从而评价其光催化活性。 C_t 代表时间 t 时 MB 的浓度, C_0 代表 MB 的初始浓度。

2 结果及分析

2.1 XRD 分析

图 1 为 TiO₂、g-C₃N₄ 以及不同浸泡时间的 g-C₃N₄/TiO₂ 的 XRD 谱图。从图 1 中可以看出, 纯 g-C₃N₄ 在 2θ 约为 27.21° 处有一个较强衍射峰, 对应于 g-C₃N₄

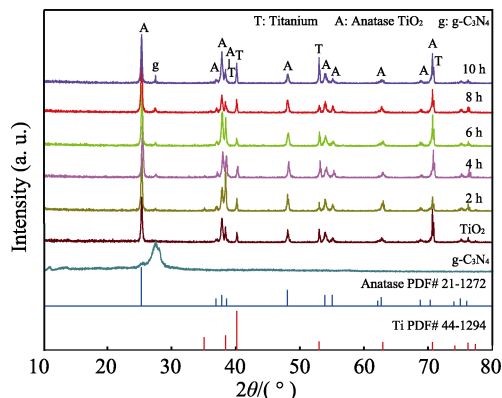


图 1 不同浸泡时间下 g-C₃N₄/TiO₂ NTAs 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of g-C₃N₄/TiO₂ NTAs for different impregnation time

的 (002) 晶面, 是由 π 共轭平面的石墨层状堆积而引起的。在纯 TiO₂ 的 XRD 谱图中, 存在 TiO₂ 锐钛矿结构的衍射峰 (PDF# 21-1272) 和 Ti 的衍射峰 (PDF#44-1294)。不同浸泡时间的 g-C₃N₄/TiO₂ 的谱图中, 均在 27.21° 处有微弱的 g-C₃N₄ 衍射峰, 而纯 TiO₂ 在 27.21° 处并未出现衍射峰, 所以对比可说明 g-C₃N₄ 与 TiO₂ 复合成功。而且随浸渍时间的增长, g-C₃N₄/TiO₂ 在 27.21° 处的峰逐渐增强, 说明 TiO₂ NTAs 所负载的 g-C₃N₄ 量也逐渐增大。

2.2 SEM 和 TEM 分析

图 2a 为 g-C₃N₄/TiO₂ NTAs 的表面 SEM 图, 可以看出, 由阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列排列整齐, 管径均匀, 其管径大约为 50 nm 左右, 孔隙结构有序。图 2b—d 为 g-C₃N₄/TiO₂ 复合材料的 TEM 图, 从图 2b、c 中可以看出, 直径约为 20 nm 的黑色纳米颗粒粘附在 TiO₂ 纳米管阵列壁上。图 2d 为 g-C₃N₄/TiO₂ 复合材料的 HRTEM 图, 可以看到两种清晰的晶格条纹, 其中晶格间距为 0.35 nm 的是锐钛矿的 (101) 晶面, 晶格间距 0.33 nm 的是 g-C₃N₄ 的 (002) 晶面, 进一步说明 g-C₃N₄ 成功地与 TiO₂ 纳米管复合。

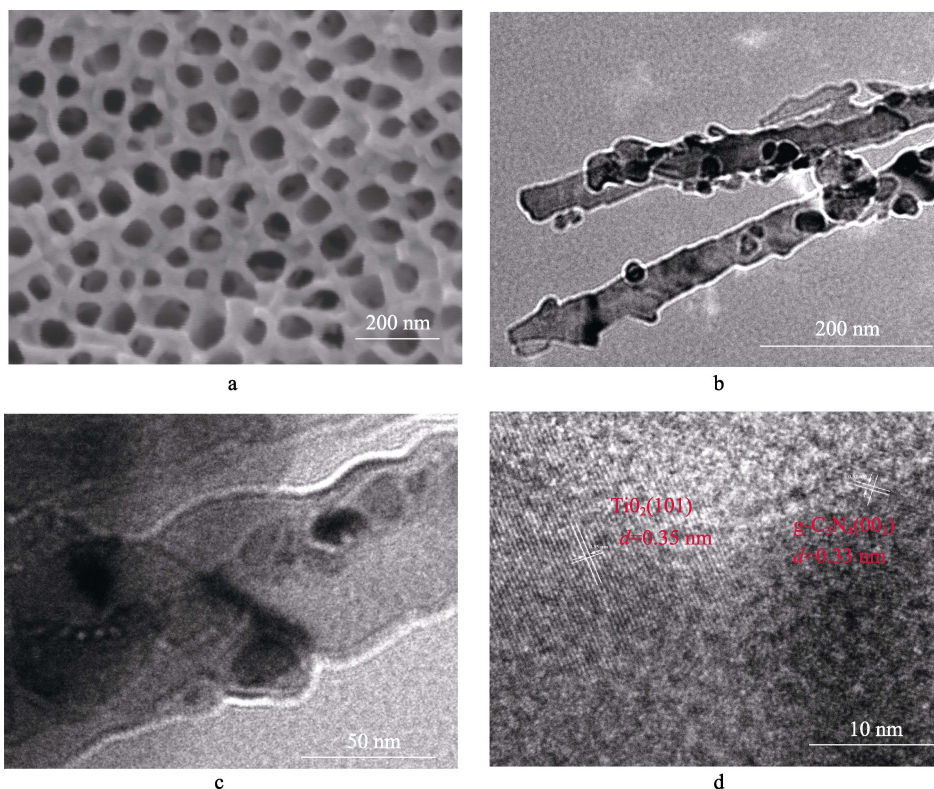


图 2 g-C₃N₄/TiO₂ NTAs 的 SEM 图和 TEM 图
Fig.2 SEM image and TEM image of g-C₃N₄/TiO₂ NTAs

2.3 红外光谱(FT-IR)分析

图 3 为纯 TiO₂、纯 g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄/TiO₂ (6 h) 的 FT-IR 红外谱图。对于纯 TiO₂, 在 $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$

处有一特征吸收带, 来自于 TiO₂ 的 Ti—O—Ti 键的伸缩振动。对于纯 g-C₃N₄, 有三组特征峰, 其中 $3100\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 的峰通常被认为是 N—H 和 O—H 的伸缩振动峰, 1640 、 1403 、 1320 、 1240 cm^{-1} 的峰归

于碳氮环上 C—N 单键和 C=N 双键的伸缩振动, 808 cm^{-1} 是三嗪结构的特征吸收峰。对于 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 的 FT-IR 红外谱图, 既可以观察到 TiO_2 的特征吸收峰, 也可以观察到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特征吸收峰, 这也进一步表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 TiO_2 纳米阵列成功复合。

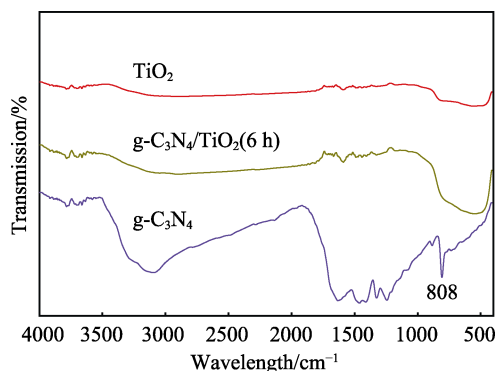


图3 纯 TiO_2 、纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 的 FTIR 红外光谱
Fig.3 FTIR spectra of TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$

2.4 光催化性能分析

图4是浸渍时间为0、2、4、6、8、10 h的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合物对亚甲基蓝的降解图, 由图可见, 在可见光照120 min后, MB溶液降解率分别为24.5%、34.1%、37.2%、73%、44%、30%, 均高于纯 TiO_2 对MB溶液的降解率。浸泡时间为6 h的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合物对MB溶液的降解效果最好, 降解率可达到73%, 表现出优异的可见光光催化活性。对于浸泡时间为2、4 h的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs, 催化效率较浸泡时间为6 h的低, 这可能是由于负载的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 量较少。而对于浸泡时间为8、10 h的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs, 其光催化效率也比浸泡时间为6 h的低, 这可能是由于负载过量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对电荷传输的通道有影响。

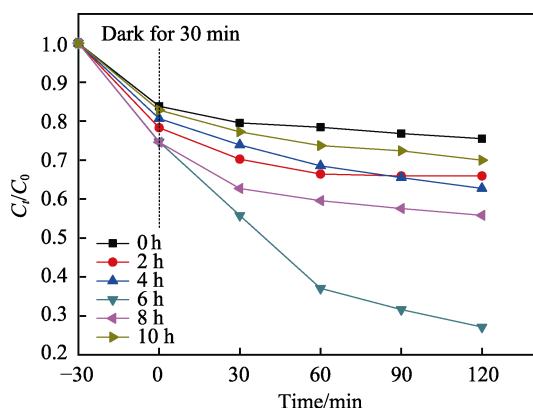


图4 可见光下不同浸渍时间的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 对亚甲基蓝降解图

Fig.4 Degradation curve of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ composites to MB for different impregnation time under visible light

图5是不同浸渍时间的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs的降解动力学曲线图。在非均相光催化时, 一般认为光催化降

解满足 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程, 且光催化氧化反应符合一级反应动力学特征, 其特征方程为 $\ln(C_0/C_t) = -Kt$ [21]。式中: C_0 是亚甲基蓝的起始浓度, C_t 是经过光照时间 t 后亚甲基蓝的浓度; K 是一级反应速率常数, 可以用来衡量样品催化性能的强弱。以 $\ln(C_0/C_t)$ 对 t 作图, 并进行拟合, 浓度的对数与时间呈现线性关系。从图中可以看出, 随着浸渍时间的增长, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 对 MB 溶液的降解速率常数 K 值先增大后逐渐减小, 其中浸泡 6 h 时的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 对 MB 溶液的降解速率常数 K 值最大, 为 0.008 64, 约为纯 TiO_2 NTAs 的 K 值的 10 倍。说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 对 MB 溶液的降解速率也最大, 为纯 TiO_2 NTAs 的 10 倍。

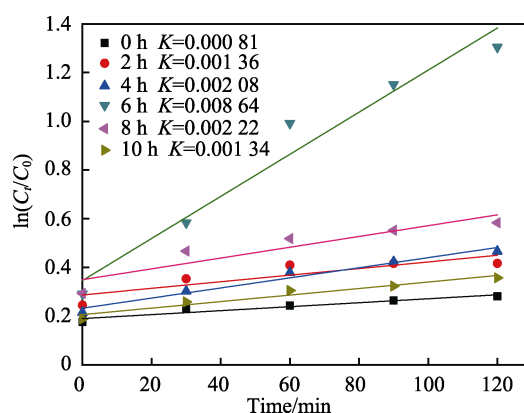


图5 降解动力学曲线
Fig.5 Kinetics curve of degradation function

为了评估 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs 复合薄膜的稳定性, 对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs(6 h) 进行 MB 的重复降解, 结果见图6。实验结果表明: 在循环4个周期后, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs (6 h) 复合薄膜的光催化活性依然维持在70%左右, 说明这种催化剂比较稳定, 可以多次重复利用。综上, 通过可见光催化降解 MB 实验优选出光催化活性最好的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs(6 h) 复合薄膜, 该复合薄膜稳定性较好, 可回收重复多次使用。

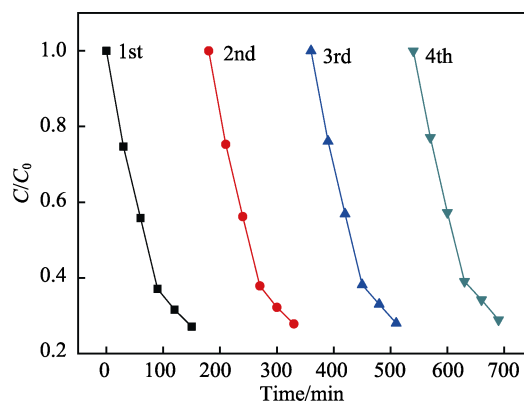
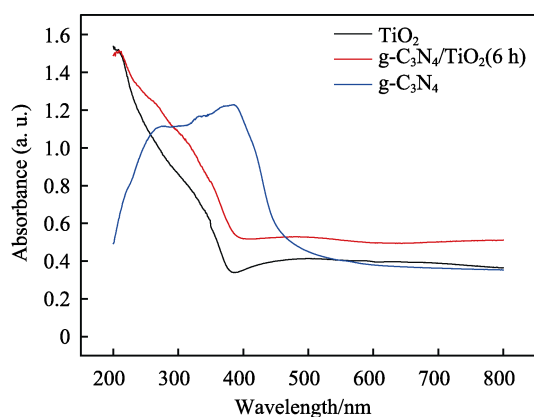


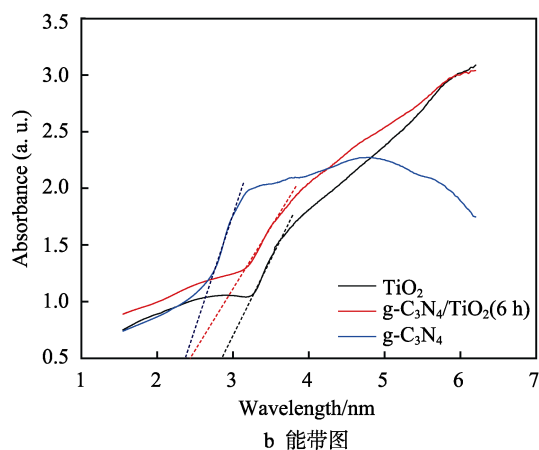
图6 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs(6 h)复合物对 MB 的降解循环图
Fig.6 Recycle diagram for degradation of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NTAs (6 h) to MB

2.5 紫外-可见漫反射光谱分析(UV-Vis DRS)

图 7 为 TiO₂ NTAs、TiO₂ NTAs(6 h)和 g-C₃N₄ 的紫外-可见漫反射光谱和能带图。从图 7a 可看出,三者均在可见光区有一定的吸收, TiO₂ NTAs 与 g-C₃N₄/TiO₂ NTA(6 h)的吸收带相比发生明显的红移,而且复合后的样品在可见区的吸收更强,扩大了光响应范围,提高了对太阳光的利用率。从图 7b 可看出, TiO₂ NTAs、TiO₂ NTAs(6 h)和 g-C₃N₄ 的带隙宽度分别为 2.75、2.40、2.30 eV,可看出复合之后的 g-C₃N₄/TiO₂ NTAs(6 h)的带隙低于 TiO₂ NTAs、高于 g-C₃N₄。因此,使得 g-C₃N₄/TiO₂ NTAs(6 h)薄膜的可见光催化活性提高。



a 紫外-可见漫反射光谱



b 能带图

图 7 TiO₂ NTAs 和 g-C₃N₄/TiO₂ NTAs(6 h)的紫外-可见漫反射光谱和能带图

Fig.7 UV-vis spectra and band gap of TiO₂ NTAs and g-C₃N₄/TiO₂ NTAs (6 h)

2.6 交流阻抗谱分析(EIS)

图 8 为纯 TiO₂ NTAs 电极和 g-C₃N₄/TiO₂ NTA(6 h)复合电极的 EIS Nyquist 谱图,利用电化学阻抗谱图可以分析纯 TiO₂ NTAs 电极和 g-C₃N₄/TiO₂ NTAs(6 h)复合电极上的光生电荷分离过程,谱图中每一个圆弧半径反映了电子-空穴对的界面电荷转移和分离效应的阻力^[22]。从图 8 可以看出,代表 g-C₃N₄/TiO₂ NTAs(6 h)

复合电极的圆弧半径比纯 TiO₂ NTAs 电极小,这表明 g-C₃N₄/TiO₂ NTAs(6 h)复合电极能更有效地分离光产生的电子-空穴对,所以大大提高了界面电荷的迁移率,因此在光催化降解实验中表现出优异的性能,光催化活性得到提高。

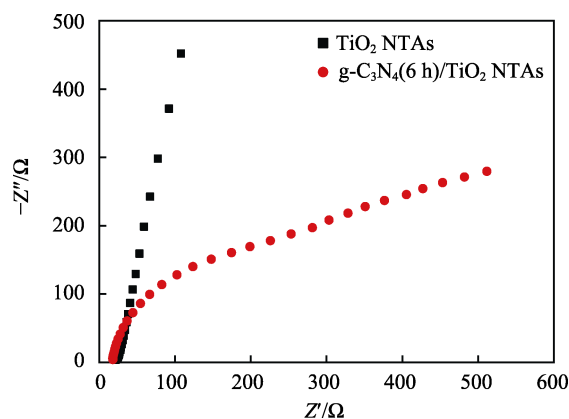


图 8 纯的 TiO₂ NTAs 电极和 g-C₃N₄/TiO₂ NTAs(6 h)复合电极的 EIS 谱图

Fig.8 EIS of the electrodes decorated with pure TiO₂ NTAs and g-C₃N₄/TiO₂ NTAs (6 h) composite

3 结论

采用阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列,并经过在 10%尿素溶液中浸渍提拉、保护气中煅烧的方法制得具有可见光活性的 g-C₃N₄/TiO₂ 复合光催化剂。通过 XRD、TEM、FT-IR 分析,证实了 g-C₃N₄/TiO₂ 复合材料的形成。可见光照射 120 min 后,浸渍时间为 6 h 的 g-C₃N₄/TiO₂ 复合物对亚甲基蓝的降解效果最好,降解率可达到 73%,表现出优异的可见光催化活性。

参考文献:

- [1] YUAN Zhi-min, TANG Rui, ZHANG Yuan, et al. Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on Co₉S₈, nanotube array counter electrode and TiO₂/g-C₃N₄, heterostructure nanosheet photoanode[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 691: 983-991.
- [2] PHAM Van-viet, BUI Dai-phat, TRAN Hong-huy, et al. Photoreduction route for Cu₂O/TiO₂ nanotubes junction for enhanced photocatalytic activity[J]. RSC advanced, 2018, 8(22): 12420-12427.
- [3] PAN Chao, JIA Jia, HU Xiao-yun, et al. In-situ construction of g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction films with enhanced photocatalytic activity over magnetic driven rotating frame[J]. Applied surface science, 2018, 430: 283-292.
- [4] NGUYEN Van-manh, LI Wi-li, PHAM Van-huan, et al. A CdS/ZnSe/TiO₂ nanotube array and its visible light photocatalytic activities[J]. Journal of colloid and interface science, 2016, 462: 389-396.

- [5] 邓安平, 黄应平, 方艳芬, 等. TiO_2 纳米管的制备和光催化降解有毒有机污染物[J]. 环境化学, 2009, 28(2): 202-205.
DENG An-ping, HUANG Ying-ping, FANG Yan-fen, et al. Preparation of TiO_2 nanotubes and photocatalytic degradation of toxic organic pollutants[J]. Environmental chemistry, 2009, 28(2): 202-205.
- [6] ROY P, BERGER S, SCHMKI P. TiO_2 nanotubes synthesis and applications[J]. Angewandte chemie international edition, 2011, 50(13): 2904-2939.
- [7] 李运涛, 牛俊丽, 许淑嫒, 等. 高铝玻璃减薄优化工艺研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2017, 35(3): 86-89.
LI Yun-tao, NIU Jun-li, XU Shu-qiang, et al. Study on optimizing process of thinning high-aluminum glass[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology (natural science edition), 2017, 35(3): 86-89.
- [8] 段体岗, 马力, 侯健, 等. 花状形貌 TiO_2 -NTs@Sb-SnO₂ 电极的脉冲电沉积法制备及电催化性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 36-41.
DUAN Ti-gang, MA Li, HOU Jian, et al. Pulse electro-deposition of TiO_2 -NTs@Sb-SnO₂ electrode with flower shape and electrocatalytic performance[J]. Surface technology, 2018, 47(2): 36-41.
- [9] 高岩. 钙和二氧化钛负载石墨烯储氢能力第一性原理研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
GAO Yan. First-principles study of the ability of calcium and titania to support graphene hydrogen storage[D]. Tianjing: Tianjin University, 2012.
- [10] 李雪飞. 二氧化钛纳米材料合成及其氢敏特性与光催化性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2018.
LI Xue-fei. Synthesis hydrogen sensing properties and photocatalytic properties of titanium dioxide nanomaterials[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2018.
- [11] GOUVEA C A K, WYPYCH F, MORAES S G, et al. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution[J]. Chemosphere, 2000, 40: 433-440.
- [12] 杨冰洋. 二氧化钛及其复合物的光催化性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2016.
YANG Bing-yang. Photocatalytic performance of titanium dioxide and its composites[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2016.
- [13] LU Zhao, ZENG Lei, SONG Wu-lin, et al. In-situ synthesis of C- TiO_2 /g- C_3N_4 , heterojunction nanocomposite as highly visible light active photocatalyst originated from effective interfacial charge transfer[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2017, 202: 489-499.
- [14] GUO Li-qing, HU Ya-wei, YU Bin, et al. Incorporating TiO_2 nanotubes with a peptide of D-amino K122-4(D) for enhanced mechanical and photocatalytic properties[J]. Scientific reports, 2016, 6: 22247.
- [15] ZHOU Dan-tong, ZENG Lei, SONG Wu-lin, et al. In-situ construction of all-solid-state Z-scheme g- C_3N_4 / TiO_2 , nanotube arrays photocatalyst with enhanced visible light induced properties[J]. Solar energy materials and solar cells, 2016, 157: 399-405.
- [16] BOONPRAKOB N, WETCHAKUN N, PHANICHPHANT S, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of g- C_3N_4 / TiO_2 films[J]. Journal of colloid and interface science, 2014, 417: 402-409.
- [17] TONG Zhen-wei, YANG Dong, XIAO Tian-xiong, et al. Biomimetic fabrication of g- C_3N_4 / TiO_2 , nanosheets with enhanced photocatalytic activity toward organic pollutant degradation[J]. Amsterdam netherlands, 2015, 260: 117-125.
- [18] KANG Qi, WANG Xu-xiang, MA Xiao-long, et al. Sensitive detection of ascorbic acid and alkaline phosphatase activity by double-channel photoelectrochemical detection design based on g- C_3N_4 / TiO_2 nanotubes hybrid film[J]. Sensors and actuators B chemical, 2016, 230: 231-241.
- [19] WEI Xiao-na, WANG Hui-long, WANG Xin-kui, et al. Facile fabrication of mesoporous g- C_3N_4 / TiO_2 , photocatalyst for efficient degradation of DNBP under visible light irradiation[J]. Applied surface science, 2017, 426: 1271-1280.
- [20] 胡亚微, 王晓芳, 柯钰. TiO_2 纳米管阵列的制备及光催化活性[J]. 陕西科技大学学报, 2018, 36(1): 63-67.
HU Ya-wei, WANG Xiao-fang, KE Yu. Preparation of TiO_2 nanotube arrays and their photocatalytic activity[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2018, 36(1): 63-67.
- [21] NEZAR S, LAOUFI N A. Electron acceptors effect on photocatalytic degradation of metformin under sunlight irradiation[J]. Solar energy, 2018, 164: 267-275.
- [22] PAN Cheng-si, ZHU Yong-fa. New type of BiPO_4 oxy-acid salt photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of dye[J]. Environmental science & technology, 2010, 44: 5570-5574.