

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017071302

杨开, 徐云兰, 钟登杰. C-TiO₂/Ti-Cu₂O/Cu 光催化燃料电池的性能[J]. 环境化学, 2018, 37(1): 108-114.

YANG Kai, XU Yunlan, ZHONG Dengjie. Performance of C-TiO₂/Ti-Cu₂O/Cu photocatalytic fuel cell[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(1): 108-114.

C-TiO₂/Ti-Cu₂O/Cu 光催化燃料电池的性能*

杨 开 徐云兰** 钟登杰

(重庆理工大学化学化工学院, 重庆, 400054)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备了 C-TiO₂/Ti 膜电极, 其 X-射线衍射 (XRD) 结果表明, C 掺杂有效抑制了 TiO₂ 催化剂由锐钛矿相向金红石相的转变. 以 C-TiO₂/Ti 作为光催化燃料电池 (PFC) 的阳极, Cu₂O/Cu 为阴极, 考察了 C-TiO₂/Ti 的制备条件和染料初始浓度及 pH 值对 PFC 性能的影响, 得到 PFC 的最佳性能: 短路电流密度为 0.084 mA·cm⁻², 开路电压为 0.385 V, 最大输出功率密度为 5.91×10⁻³ mW·cm⁻², 填充因子 (FF) 为 0.18, 光催化处理 20 mg·L⁻¹ 罗丹明 B 染料废水 90 min, 脱色率达到 91.7%. 处理过程中罗丹明 B 溶液的紫外-可见分光光谱表明, 可见光区最大吸收波长略有蓝移, 可见和紫外光区的光吸收均下降, 说明分子遭到了破坏, 并发生了矿化.

关键词 光催化燃料电池, C-TiO₂/Ti, 可见光, 罗丹明 B.

Performance of C-TiO₂/Ti-Cu₂O/Cu photocatalytic fuel cell

YANG Kai XU Yunlan** ZHONG Dengjie

(School of Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing, 400054, China)

Abstract: C-doped TiO₂/Ti thin film electrodes were prepared by sol-gel method. The results of XRD spectroscopy indicated that carbon doping effectively inhibited the change of TiO₂ crystal phase from anatase to rutile. The influences of preparation conditions, dye initial concentration and pH on the performance of the photocatalytic fuel cell (PFC), which used the C-TiO₂/Ti as photoanode and Cu₂O/Cu as cathode, were investigated. The optimum performance of PFC: short-circuit current density was 0.084 mA·cm⁻², open-circuit voltage was 0.385 V, maximum output power density was 5.91×10⁻³ mW·cm⁻², fill factor (FF) was 0.18, and the decolorization efficiency of 20 mg·L⁻¹ Rhodamine B for 90 min treatment was 91.7%. The result of the UV-Vis absorption spectroscopic measurement of Rhodamine B solution during the treatment process showed that the maximum absorption wavelength blue shifted slightly in the visible region, and the absorbance decreased both in the visible and ultraviolet region, indicating the Rhodamine B molecules were decomposed.

Keywords: photocatalytic fuel cell, C doped TiO₂/Ti, visible light, Rhodamine B.

现代社会面临着环境污染和能源危机两大问题. 近年来, 随着社会的发展和经济的增长, 越来越多的有机废水排放到环境中, 不仅会引起严重的环境污染, 而且会造成存储着大量化学能的有机物浪费^[1-3]. 光催化燃料电池 (photocatalytic fuel cell, PFC) 是一种在废水处理的同时产电的新型能源装置. 自

2017 年 7 月 13 日收稿 (Received: July 13, 2017).

* 重庆理工大学研究生创新基金 (YCX2016243) 资助.

Supported by the Graduate Innovation Foundation of Chongqing University of Technology (YCX2016243).

** 通讯联系人, Tel: 18183103253, E-mail: xuyunlan@cqut.edu.cn

Corresponding author, Tel: 18183103253, E-mail: xuyunlan@cqut.edu.cn

Kaneko 等^[4]采用 TiO₂薄膜光阳极和 Pt 阴极组成 PFC,在紫外光照下处理废水中有机物的同时产电之后, PFC 在废水处理和能源回收方面引起了广泛的关注.

TiO₂因具有化学稳定性好、价格低廉、无毒、催化能力强等优点^[5],在光催化燃料电池领域得到了广泛研究.但由于 TiO₂存在响应波长短、量子转换率低等缺点^[6],因此,拓展 TiO₂光响应波长、提高其可见光光催化活性成为了研究热点.

本文采用 C 掺杂 TiO₂,以期拓展其光响应波长,提高其可见光光催化能力,以 n 型半导体 C 掺杂 TiO₂/Ti 作为 PFC 的光阳极, p 型半导体 Cu₂O/Cu 为阴极,无需外加偏压,利用自生偏电压促进 C 掺杂 TiO₂/Ti 表面的光生电子和空穴的分离;考察了 C 掺杂 TiO₂/Ti 阳极的制备条件和染料废水处理条件对 PFC 产电性能及光催化性能的影响.

1 材料与方 法 (Materials and methods)

1.1 仪器试剂

主要仪器: X-射线衍射仪(XRD-7000S, SHIMADZU);同步热分析仪(STA 2500 Regulus, 德国耐驰公司);紫外-可见分光光度计(UV6100, 上海元析仪器有限公司);电化学工作站(CHI650E, 北京华科普天科技有限责任公司);可调氙灯(XQ500W, 上海蓝晟电子有限公司);高温管式电阻炉(OTF-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司).

主要原料与试剂: Ti 片(纯度>99.6%, 上海宏钛金属制品有限公司); Cu 片(纯度>99%, 上海添锐金属制品有限公司);钛酸四丁酯、罗丹明 B、葡萄糖、无水乙醇、硝酸铜、氯化铵、氯化钾、硫酸、硫酸钠和氢氧化钠(AR, 成都市科龙化工试剂厂).

1.2 溶胶-凝胶的制备

量取 27 mL 钛酸四丁酯溶解于 23 mL 无水乙醇,搅拌得溶液 A;移取 23 mL 无水乙醇、2.7 mL 去离子水和 3.3 mL 盐酸,加入设定量的葡萄糖,混合得溶液 B.将 B 溶液缓慢滴加到剧烈搅拌的 A 溶液中,滴加完成后继续搅拌 30 min,静置陈化得溶胶-凝胶备用.

1.3 C-TiO₂/Ti 膜电极的制备

以 Ti 片(长 5 cm,宽 3 cm,厚 0.15 cm)为基底,经打磨、超声波水洗、无水乙醇清洗后,将溶胶-凝胶采用浸渍-提拉法涂膜,自然晾干,120 °C 干燥 10 min,重复 3 次,最后在 N₂气氛下于设定温度下煅烧一定时间得 C-TiO₂/Ti 电极.

1.4 Cu₂O/Cu 电极的制备

以 Cu 片(长 5 cm,宽 3 cm,厚 0.15 cm)为基底,经打磨、超声波水洗、无水乙醇清洗后,在 3 mmol·L⁻¹硝酸铜、0.1 mol·L⁻¹氯化铵、0.05 mol·L⁻¹氯化钾配制的电解质溶液中,采用阳极恒电流法,在 70 °C 电镀液中电镀 2 h 得到 Cu₂O/Cu 电极.

1.5 PFC 电池性能测试

PFC 电池性能测试装置见图 1.如图 1 所示,PFC 电池性能测试采用双电极体系,以 C-TiO₂/Ti 为光阳极,Cu₂O/Cu 为阴极,将电极固定在装有 100 mL 染料废水的石英玻璃反应池(长 5 cm,宽 5 cm,高 5 cm)中,将反应池放置暗室中进行实验,并对阴极进行遮光,通过蠕动泵循环,加速染料废水与电极之间的传质速度,以滤除 420 nm 以下紫外光的 500 W 氙灯为模拟可见光光源,光源距离反应池 25 cm.利用电化学工作站以 5 mV·s⁻¹的扫描速率测定和记录 PFC 的 I—V 特性曲线,获取其开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})、输出功率(JV)及填充因子(FF)等,测试实验重复 3 次,以保证实验结果的可靠性.

FF 代表 PFC 所产生的最大功率(JV_{max})与开路电压(V_{oc})和短路电流密度(J_{sc})乘积之间的偏差(由式 1 计算)^[7],其数值越大, PFC 的产电性能越良好^[8].

$$FF = \frac{JV_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (1)$$

1.6 PFC 光催化性能评价

PFC 光催化性能评价装置见图 1,与电池性能测试不同的是,C-TiO₂/Ti 和 Cu₂O/Cu 不与电化学工

作站相连接,直接用导线连接,通过考察 PFC 光催化罗丹明 B 染料废水的脱色率进行光催化性能评价.罗丹明 B 的分子结构可参考笔者前期工作^[9],其最大吸收波长在 556 nm 处,实验过程中,每间隔 10 min 取样,测定其在 556 nm 处的吸光度 A 值,计算染料废水的脱色率.

$$\text{脱色率} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, A_0 为罗丹明 B 溶液催化降解前的初始吸光度, A_t 为罗丹明 B 溶液催化降解 t 时刻的吸光度.

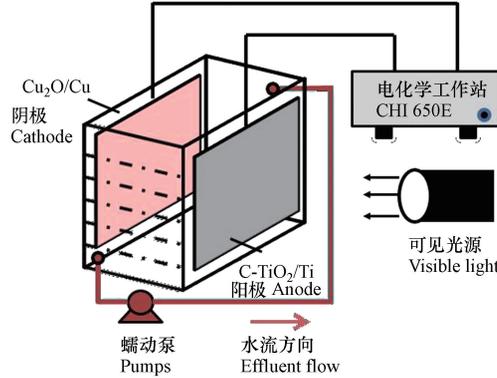


图 1 PFC 电池性能测试装置

Fig.1 The operation and testing system for the photocatalytic fuel cell

2 结果与讨论 (Results and discussion)

本文采用单因素法考察光阳极的制备条件、染料废水浓度及 pH 值对 PFC 电池性能和光催化性能的影响.除特别说明外, C-TiO₂/Ti 的焙烧温度为 550 °C, 焙烧时间为 2 h, 掺杂比例为 $n(\text{C}:\text{Ti}) = 0.067$; 罗丹明 B 浓度为 20 mg·L⁻¹, 电解质为 0.1 mol·L⁻¹ PBS 溶液, pH 值为 7.0.

2.1 PFC 可见光响应

图 2 为以 C-TiO₂/Ti 为光阳极, Cu₂O/Cu 为阴极的 PFC 的电压-时间 ($V-t$) 曲线.可以明显看出, 无光照条件下, PFC 的暗电压介于 0.32—0.33V, 这是由于 n 型 C-TiO₂ 和 p 型 Cu₂O 之间产生的费米能级差^[10]引起的自生内电压; 打开光源照射后, PFC 的电压明显升高, 表明该 PFC 的 C-TiO₂/Ti 光阳极具有良好的可见光光电响应.

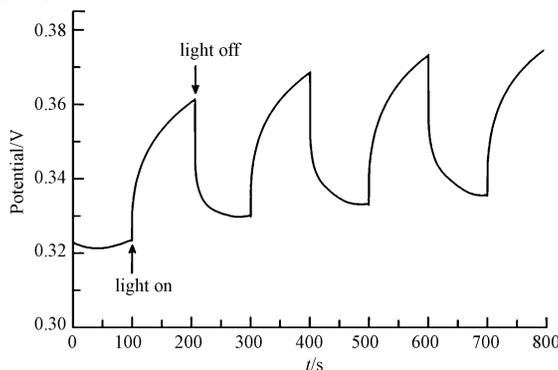


图 2 C-TiO₂/Ti-Cu₂O/Cu PFC 的开路电压

Fig.2 Open-circuit voltage of C-TiO₂/Ti-Cu₂O/Cu PFC

2.2 C-TiO₂ 的 XRD 分析

图 3 为不同掺杂比 C-TiO₂ 催化剂的 XRD 谱图.与未掺杂 TiO₂ (图 3A) 对比可知, 掺杂后的 TiO₂ (图 3B、C、D) 在 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.1° 、 53.9° 、 55.1° 、 62.6° 、 68.8° 、 70.3° 和 75.0° 附近都出现了明显的锐

钛矿相特征衍射峰,未检测到明显的金红石相特征衍射峰,表明 C-TiO₂以锐钛矿相为主, C 掺杂可有效抑制 TiO₂由锐钛矿相向金红石相转变;但谱图中并未检测到 C 元素的特征衍射峰,可能是因为元素掺杂量少,或是高度分散于 TiO₂晶格中^[11].经德拜-谢乐公式 $D = K\lambda/B\cos\theta$ 计算,得到未掺杂 TiO₂(A)、掺杂量比 $n(C:Ti) = 0.044$ (B)、 $n(C:Ti) = 0.067$ (C)、 $n(C:Ti) = 0.089$ (D)的晶粒尺寸分别为 22.6、11.3、8.5、9.5 nm.掺杂比为 $n(C:Ti) = 0.067$ 的催化剂晶粒尺寸最小,催化活性最高^[11].

2.3 热重分析

图 4 为不同 C 掺杂比前驱体的热重曲线.如图 4 所示,热重损失比例随着掺杂比例的提高而升高,且经过 3 个阶段.第一阶段从室温至 350 °C,重量损失约 4%,包括样品物理吸附水的脱附和表面负载有机物的挥发^[12].第二阶段从 350 °C 至 450 °C,重量损失 11%—15%,是前驱体煅烧生成 TiO₂的过程,此过程中,部分 C 掺杂进入催化剂中,部分 C 与 O₂反应生成 CO₂^[13].第三阶段从 450 °C 至 500 °C, TG 曲线基本平衡,几乎没有重量损失.所以本实验需要在 450 °C 以上 N₂气氛下进行煅烧.

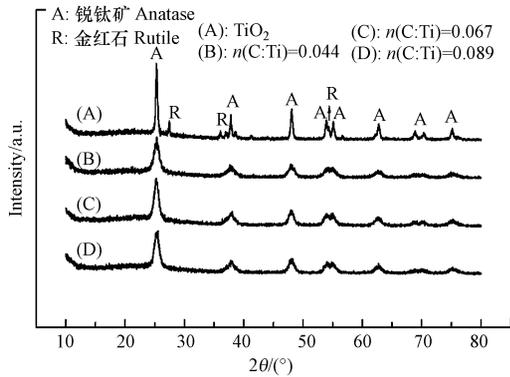


图 3 不同掺杂比例 TiO₂ 的 XRD 谱图
Fig.3 The XRD spectra of TiO₂ with different doping ratios

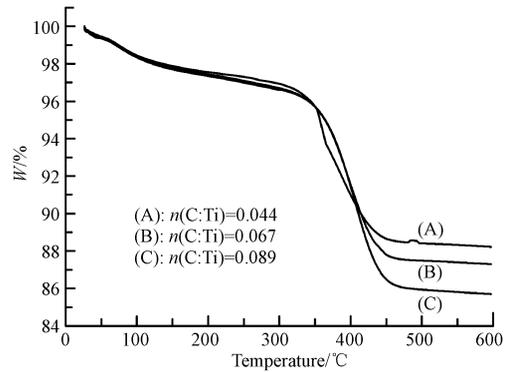


图 4 不同掺杂比溶胶-凝胶的热重曲线
Fig.4 TG plots of sol-gels with different doping ratios

2.4 C-TiO₂/Ti-Cu₂O/Cu PFC 的光催化活性

2.4.1 不同 PFC 的光催化活性

分别以 TiO₂/Ti 和 C-TiO₂/Ti 膜电极为阳极,以 Cu 和 Cu₂O/Cu 膜电极为阴极,考察电极对 PFC 的电池性能和光催化性能的影响.图 5 为不同阳极和阴极 PFC 的电流密度-电压曲线和功率密度-电压曲线.图 6 为不同阳极和阴极 PFC 降解罗丹明 B 的脱色率.

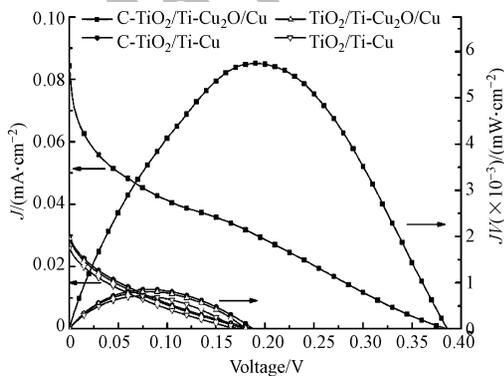


图 5 不同 PFC 的电流密度-电压曲线和功率密度-电压曲线

Fig.5 Current-voltage ($J-V$) plots and power-voltage ($JV-V$) plots of different PFC

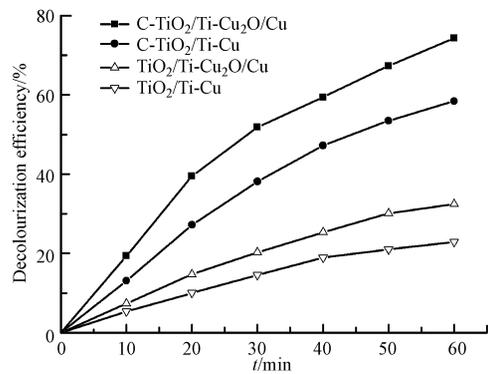


图 6 不同 PFC 的脱色率

Fig.6 The decolorization efficiency of different PFC

如图 5 所示, $\text{TiO}_2/\text{Ti-Cu}$ 的短路电流密度 (J_{sc})、开路电压 (V_{oc})、最大输出功率密度 (JV_{max}) 和脱色率分别为 $0.026 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 0.171 V 、 $0.710 \times 10^{-3} \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 22.9% 。与之相比, $\text{C-TiO}_2/\text{Ti-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti-Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 的 J_{sc} 、 V_{oc} 和 JV_{max} 变化不大, 但脱色率分别增加到 58.4% 和 32.4% , 三者的 FF 分别为 0.16 、 0.15 和 0.15 ; $\text{C-TiO}_2/\text{Ti-Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 的 J_{sc} 增加到 $0.084 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 增加到 0.385 V , JV_{max} 增加到 $5.91 \times 10^{-3} \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 是前三者的 7—8 倍, FF 为 0.18 , 脱色率增加到了 74.3% 。由此可见, 以 $\text{C-TiO}_2/\text{Ti}$ 为阳极和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 为阴极组成的 PFC 具有更好的产电性能和可见光光催化活性。一方面, C 掺杂有效扩展了 TiO_2 的光响应波长; 另一方面, n-型半导体 $\text{C-TiO}_2/\text{Ti}$ 和 p-型半导体 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 组成的 PFC, 可自生偏电压提高光生电子和空穴的分离效率。

2.4.2 C-TiO₂/Ti 制备条件的影响

煅烧温度和时间直接影响 TiO_2 光催化剂的晶型及尺寸, 温度较低催化剂结晶度低, 温度较高催化剂粒径长大, 可能会引起团聚^[14]; 煅烧时间过短可能结晶不完全, 煅烧时间过长则会使得晶粒发生再生长, 尺寸变大, 二者均会影响 PFC 性能。C 掺杂量较低达不到掺杂的目的, 较高则会覆盖在催化剂表面, 影响催化剂的活性^[11]。表 1 为 $\text{C-TiO}_2/\text{Ti}$ 膜电极煅烧温度、时间和掺杂比对 PFC 性能的影响。结果表明 $\text{C-TiO}_2/\text{Ti}$ 的最佳制备条件为煅烧温度 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 煅烧时间 2 h , 掺杂比为 $n(\text{C}:\text{Ti}) = 0.067$ 。在此条件下, PFC 光催化性能最佳, 降解罗丹明 B 1 h 的脱色率为 74.3% ; 产电性能最优, 短路电流密度为 $0.084 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 开路电压为 0.385 V , 最大输出功率密度为 $5.91 \times 10^{-3} \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF 为 0.18 。

表 1 C-TiO₂/Ti 制备条件对 PFC 性能的影响

Table 1 The influence of C-TiO₂/Ti preparation conditions on PFC performance

条件 Condition	参数 Parameters	开路电压 V_{oc}/V	短路电流密度 $J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	最大输出功率 密度 $JV_{max}(\times 10^{-3})/$ $(\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	脱色率 Decolorization efficiency/%
煅烧温度 Calcinations temperature	$500 \text{ }^\circ\text{C}$	0.374	0.081	4.48	0.16	59.7
	$550 \text{ }^\circ\text{C}$	0.385	0.084	5.91	0.18	74.3
	$600 \text{ }^\circ\text{C}$	0.361	0.066	4.43	0.18	67.6
煅烧时间 Calcinations time	1.5 h	0.291	0.072	3.14	0.15	65.3
	2.0 h	0.385	0.084	5.91	0.18	74.3
	2.5 h	0.316	0.081	4.09	0.16	63.5
掺杂比 Doping ratio $n(\text{C}:\text{Ti})$	0.044	0.361	0.084	5.16	0.17	72.8
	0.067	0.385	0.084	5.91	0.18	74.3
	0.089	0.379	0.082	4.97	0.16	69.8

2.4.3 染料初始浓度的影响

PFC 是以废水中有机物为燃料, 因此, 有机物浓度对 PFC 性能有直接影响。图 7 为不同染料初始浓度对 PFC 性能的影响。如图 7(A) 所示, 染料初始浓度对 PFC 的 J_{sc} 和 JV_{max} 影响结果相似, 随着染料初始浓度的增大, J_{sc} 和 JV_{max} 增大, 在浓度较低时, 即 $5\text{--}20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围, 影响非常明显; 在 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后, J_{sc} 和 JV_{max} 达到稳定值。如图 7(B) 所示, 染料初始浓度对 PFC 的光催化活性影响略有不同, 脱色率先增后减, 在 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时出现最大值, 可能是因为当染料浓度较低时, 有机物含量少, 直接影响光生电子-空穴的产生和光生电子的传递分离速率, 而染料浓度过高时, 一方面会由于染料溶液自身对激发光的吸收造成光强的损失加重, 另一面光催化剂的活性位点有限, 浓度过高时部分染料分子没有和催化剂接触反应的机会。

2.4.4 染料初始 pH 值的影响

染料溶液初始 pH 值不但会影响 $\text{C-TiO}_2/\text{Ti}$ 光阳极的吸附性能和光催化效率, 而且会影响 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 阴极的性能, 因此, 溶液初始 pH 值对于 PFC 的性能至关重要。由于光催化过程中产生的有机酸类中间产物会引起 pH 的波动^[15], 而且溶液中的电解质会影响回路的电子迁移速率, 进而影响 PFC 的性能, 因此, 本实验选用具有一定 pH 缓冲能力和导电性的 PBS 电解质溶液调节溶液初始 pH 值。图 8 为染料初始 pH 值对 PFC 性能的影响。结果表明, 图 8(A) J_{sc} 、 JV_{max} 和图 8(B) 脱色率均随着 pH 值增加而下降, pH

值较高时,下降更为明显.这是因为 pH 较低时, H⁺ 浓度较高,导电性好,有利于光生电子的转移,提高光生电子-空穴的分离效率^[9], PFC 性能良好,但在酸性环境下, Cu₂O/Cu 电极不稳定,会影响 PFC 的使用寿命,因此,为了保证 PFC 的持续高效产电和光催化性能,溶液初始 pH 值设为 7.0 左右.

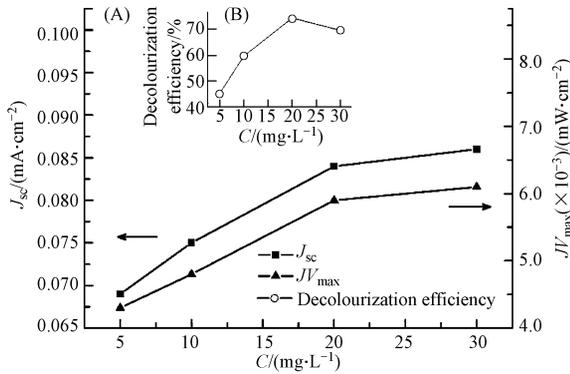


图 7 染料初始浓度对 PFC 性能的影响

Fig.7 The influence of dye initial concentration on PFC performance

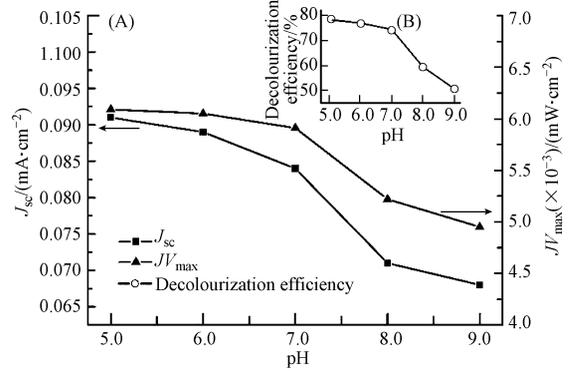


图 8 染料初始 pH 值对 PFC 性能的影响

Fig.8 The influence of dye initial pH on PFC Performance

2.4.5 UV-Vis 分析

光催化处理过程中罗丹明 B 的紫外-可见 (UV-Vis) 分光光谱和脱色率如图 9 所示.由图 9(A) 可知,罗丹明 B 分子在 556 nm 处的吸收峰强度随着光催化时间的延长迅速下降,说明罗丹明 B 的发色基团遭到了破坏,对应图 9(B) 脱色率的逐渐提高,最大吸收峰有蓝移,吸收波长由 556 nm 移到 541 nm,说明罗丹明 B 是依次失去乙基和发色基团,形成一系列的 N-deethylated 中间体,罗丹明 B 的存在形式逐渐发生变化^[9,16-18],颜色逐渐变浅.紫外光区的光吸收亦有明显的下降,说明罗丹明 B 可能发生了矿化^[9,16].处理 90 min,脱色率达 91.7% (图 9B).

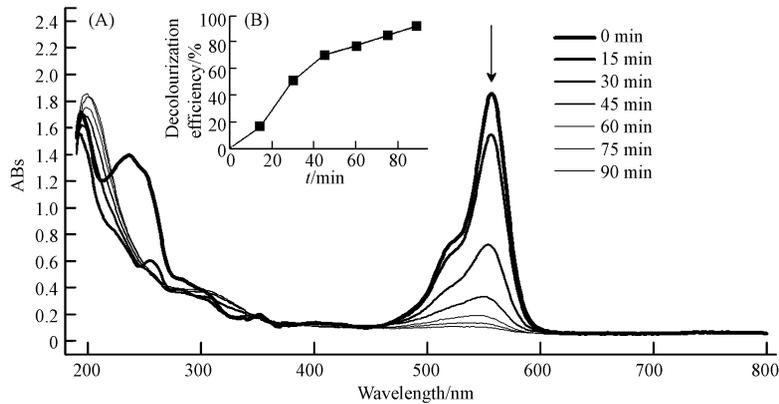


图 9 光催化降解过程中 RhB 的 UV-Vis 谱图(A) 及脱色率(B) 随时间的变化

Fig.9 UV-Vis spectra (A) and decolourization efficiency (B) of Rhodamine B as a function of time during the photocatalytic degradation process

3 结论 (Conclusion)

(1) 采用溶胶-凝胶法制备了具有可见光响应的 C-TiO₂/Ti 膜电极,其 XRD 结果表明,C 掺杂有效抑制了 TiO₂ 由锐钛矿相向金红石相的转变,抑制了晶粒的生长,掺杂比例 $n(\text{C}:\text{Ti}) = 0.067$ 的催化剂晶粒平均尺寸最小,为 8.5 nm.

(2) PFC 最佳光阳极制备条件和废水处理条件为:550 °C 下煅烧 2 h,掺杂比例 $n(\text{C}:\text{Ti}) = 0.067$,罗丹明 B 初始浓度 20 mg·L⁻¹,溶液初始 pH = 7.0. PFC 的最佳电池性能和光催化性能为:短路电流密度

0.084 mA·cm⁻², 开路电压 0.385 V, 最大输出功率密度 5.91×10⁻³ mW·cm⁻², FF 0.18, 光催化处理罗丹明 B 染料废水 90 min, 其脱色率达到 91.7%.

(3) C-TiO₂/Ti-Cu₂O/Cu PFC 在可见光激发下光催化可使罗丹明 B 有效脱色并产电. 光催化过程中罗丹明 B 的紫外-可见(UV-Vis)谱图在可见光区的最大吸收下降, 波长略有蓝移, 紫外光区的吸收亦下降, 说明罗丹明 B 依次失去乙基和发色基团, 并可能发生矿化.

参考文献 (References)

- [1] 许颖蓓, 应迪文, 江璇, 等. 光催化燃料电池不同二氧化钛光阳极性能的对比如[J]. 环境化学, 2016, 35(1):82-88.
XU Y H, YING D W, JIANG X, et al. Comparison of different TiO₂ photoanodes in photocatalytic fuel cells[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(1):82-88(in Chinese).
- [2] LI K, XU Y, HE Y, et al. Photocatalytic fuel cell (PFC) and dye self-photosensitization photocatalytic fuel cell (DSPFC) with BiOCl/Ti photoanode under UV and visible light irradiation[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(7):3490-3497.
- [3] ASahi R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293(5528):269-271.
- [4] KANEKO M, NEMOTO J, UENO H, et al. Photoelectrochemical reaction of biomass and bio-related compounds with nanoporous TiO₂ film photoanode and O₂ reducing cathode[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(2):336-340.
- [5] XUE L M, ZHANG F H, FAN H J, et al. Preparation of C doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic reduction of carbon dioxide [J]. Advanced Materials Research, 2011, 183-185:1842-1846.
- [6] HUANG B, YU D, SHENG Z, et al. Novel CeO₂@TiO₂ core-shell nanostructure catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 55(5):129-136.
- [7] LYU S C, ZHANG Y, RUH H, et al. Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 363(1):134-138.
- [8] YE J D, GU S L, QIN F, et al. MOCVD growth and properties of ZnO films using dimethylzinc and oxygen [J]. Applied Physics A, 2005, 81(4):809-812.
- [9] 徐云兰, 钟登杰, 贾金平. 斜板液膜反应器光电催化降解罗丹明 B [J]. 工业水处理, 2012, 32(4):21-24.
XU Y L, ZHONG D J, JIA J P. Photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B with the slant-placed TiO₂/Ti anode thin-film reactor[J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(4):21-24(in Chinese).
- [10] LI J Y, LI J H, CHEN Q P, et al. Converting hazardous organics into clean energy using a solar responsive dual photoelectrode photocatalytic fuel cell [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262(262C):304-310.
- [11] 武小满, 苗玉琪. 碳掺杂对 TiO₂ 晶相及光催化活性的影响[J]. 化工新型材料, 2015, 43(6):130-132.
WU X M, MIAO Y Q. Photocatalytic activity and crystal phase of C-doped TiO₂[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(6):130-132(in Chinese).
- [12] 张芬, 王炜亮, 李平. 水处理光催化剂 TiO₂ 掺杂改性研究进展[J]. 生物质化学工程, 2011, 55(4):32-38.
ZHANG F, WANG W L, LI P. Advance in doping modifications of titanium dioxide photocatalyst for water treatment[J]. Biomass Chemical Engineering, 2011, 55(4):32-38(in Chinese).
- [13] CHEN M, CHU W. Degradation of antibiotic norfloxacin in aqueous solution by visible-light-mediated C-TiO₂ photocatalysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, s219-220(6):183-189.
- [14] 孙秀云, 段传玲, 李欣, 等. 焙烧温度对 N 掺杂 TiO₂ 催化剂催化性能的影响[J]. 环境化学, 2007, 26(6):787-791.
SUN X Y, DUAN C L, LI X, et al. Effect of calcined temperature on photocatalytic activity of N-doped TiO₂ photocatalyst [J]. Environmental Chemistry, 2007, 26(6):787-791(in Chinese).
- [15] LIU Y B, LI J H, ZHOU B X, et al. Efficient electricity production and simultaneously wastewater treatment via a high-performance photocatalytic fuel cell [J]. Water Research, 2011, 45(13):3991-3998.
- [16] 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):264-270.
LIU H L, ZHOU D, LI X Z, et al. Photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using mesh Ti/TiO₂ electrode [J]. Environmental Science, 2002, 23(4):264-270(in Chinese).
- [17] WATANABE T, TAKIZAWA T, Honda K. Photocatalysis through excitation of adsorbates. I. Highly efficient N-deethylation of rhodamine B adsorbed to cadmium sulfide[J]. Journal of Physical Chemistry, 1977, 81(19):1845-1851.
- [18] WU T X, LIU G M, ZHAO J C, et al. Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(30):5845-5851.