

锌基纳米光催化剂在污水处理中的研究进展

吴 限^{1,2} 孙永臻¹ 王 严¹ 邓雪莹¹ 马 诚¹ 李丽华¹

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 抚顺 113001;
2. 南开大学弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300457)

摘 要 综述了 ZnO 基纳米光催化剂在染料污水处理中的国内外研究进展, 阐述了金属掺杂 ZnO 纳米光催化剂(贵金属、过渡金属及稀土等)与其他氧化物的复合(如 TiO₂、CeO₂、MgO 等), 以及与石墨烯复合材料的性能及其机理, 最后对 ZnO 基纳米材料的研究进行了展望。

关键词 纳米光催化剂, ZnO, 复合物, 污水处理

Research progress on zinc-based nano photocatalyst in wastewater treatment

Wu Xian^{1,2} Sun Yongzhen¹ Wang Yan¹ Deng Xueying¹ Ma Cheng¹ Li Lihua¹

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001; 2. The Key Laboratory of Weak Light Nonlinear Photonics, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300457)

Abstract The research progresses on zinc-based photocatalyst in wastewater treatment at home and abroad were introduced. The performances and mechanisms of metal doped ZnO photocatalyst (noble metals, transition metals, rare earth metals, etc.), ZnO coupling with other semiconductors, ZnO/graphene composites were discussed. At last, the study of zinc-base nanocomposite was prospected.

Key words nano-photocatalyst, ZnO, composite, wastewater treatment

环境污染尤其是水污染物的治理已成为环境领域的研究热点^[1]。为了确保再生水无持久性有机污染物, 需要先进的水处理技术, 然而传统的吸附、膜分离、混凝等只是将其富集或变为固相^[2]。当前, 通过光催化降解排污水中持久性污染物被认为是一种有效的水处理技术^[3-4]。因此, 寻求降解效率高、响应范围宽和稳定性强的复合光降解催化剂对材料科学和水污染治理具有重要的意义^[2,5]。

在各类光催化剂的研究中, 纳米 TiO₂ 及 ZnO 由于具有优良的光催化性能而受到最广泛的关注^[6-8]。纳米 ZnO 是一种重要的光催化材料^[9], 其本身无毒性, 而且比 TiO₂ 具有更高的太阳光吸收效率^[2]。另外, 纳米 ZnO 的成本也低于 TiO₂^[10]。但单纯的纳米 ZnO 存在可见光催化效率低、光生电子-空穴对复合快、光腐蚀等缺点^[11-13], 因此, 需要采用物理或者化学的手段合成复合纳米 ZnO, 以进一步改善和提高其光催化性能^[13-14]。笔者主要介绍以

ZnO 为基体的纳米复合粉体在光催化处理染料废水中的应用及研究进展。

1 ZnO 及其复合纳米光催化剂的催化机制

ZnO 为宽禁带(3.37 eV)直接带隙半导体材料, 其激子束缚能为 60 meV^[15]。当 ZnO 及其复合光催化剂吸收光源发出的大于其激发能量的光子后, 电子会从价带被激发到一个空的导带, 这个过程会产生一个光生电子-空穴对。光生电子及光生空穴会迁移到 ZnO 及其复合光催化剂表面发生一系列氧化还原反应, 其中光生空穴与水及氢氧根离子反应生成羟基自由基; 光生电子与水中氧气反应生成超氧阴离子自由基, 最终也生成羟基自由基。产生的羟基自由基为强氧化剂, 会攻击吸附在 ZnO 及其复合物表面的污染物, 使其最终降解为水和 CO₂ 等^[2,16]。

ZnO 作为光催化剂的主要限制因素是光生电

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2016019); 弱光非线性光子学教育部重点实验室(南开大学)开放基金项目(OS18-2)

作者简介: 吴限(1985-), 男, 讲师, 博士, 研究方向为纳米材料合成与 XRD 分析。

子-空穴对的快速复合扰乱了其光降解反应。另外, ZnO 的太阳能转换性能受其光吸收能力的影响, 此影响与其较大的带隙能量有关。因此, 科研工业者大量研究通过掺杂或复合等方式来减小 ZnO 带隙能量并抑制其光生电子-空穴对的复合, 进而改善 ZnO 在光催化中的性能^[14]。

2 金属掺杂 ZnO 纳米光催化剂

通过对 ZnO 进行金属掺杂改性, 可以使 ZnO 的价带上移并使带隙能量变窄至紫外-可见区, 进而增强对太阳光的利用效率^[11]。另外, Zn 的金属掺杂还可以通过增加光致电荷载体的俘获位置来提高催化剂的光活性, 从而降低光诱导电子-空穴对的复合速率^[17]。

贵金属由于其独特的性质, 如表面等离子体共振 (SPR) 效应等, 被应用于贵金属掺杂 ZnO 光催化剂的研究^[5, 13, 18]。Kakhki 等^[5] 合成了具有可见光催化性能的 Ag-ZnO 纳米光催化剂, 并对其光催化降解亚染料甲基蓝的性能进行了研究。结果表明, 5% Ag 掺杂的复合催化剂具有远高于纯 ZnO 的可将光催化效率。其机理在于 ZnO 纳米颗粒表面的 Ag 掺杂和氧空位缺陷有利于光生电子-空穴对的分离, 从而提高光催化活性。Ranasingha 等^[18] 采用湿法合成的 Au-ZnO 光催化剂的催化速率比纯 ZnO 高 6 倍。其机理是光生电子很容易从 ZnO 的导带注入到 Au 的费米能级上, 进而减少了光生电子与空穴的复合。

过渡金属掺杂可提高 ZnO 对光的吸收, 进而提高光子利用效率, 因此也被应用于光催化处理染料污水中^[19-21]。Sabet 等^[19] 采用水热法合成了具有不同形态的 Fe-ZnO 纳米光催化剂, 并对其光催化降解染料甲基橙的性能进行了研究。结果表明, Fe^{3+} 掺杂到 ZnO 晶格中, 使其带隙减小, 比纯 ZnO 具有更高的光吸收及光子利用效率, 进而提高了光催化性能。同时, 所合成的复合催化剂具有很高的表面活性, 可以将染料吸附在纳米结构表面, 进而加快降解过程。Kwong 等^[20] 采用微波辅助法合成了 Fe-ZnO 纳米光催化剂, 并将之应用于可见光催化降解染料的研究中。结果表明, 铁离子的掺杂增强了可见光的吸收, 进而加快了可见光催化降解染料的效率。Lu 等^[21] 的研究表明, 钴离子掺杂同样会起到类似的作用。

稀土元素掺杂 ZnO 同样可以增强其光催化活性^[17, 22-23]。Phuruangrat 等^[22] 采用超声化学法分别

合成了单晶花状的 ZnO 和不同比例 Eu 掺杂的 ZnO。研究发现, Eu 掺杂的 ZnO 对染料甲基蓝的光催化降解速率高于纯 ZnO, 其中 3% Eu-ZnO 的光催化降解速率最高。Ce 掺杂的 ZnO 同样具有优于纯 ZnO 的光催化活性^[17, 23]。

共掺杂也是一种很好的提高材料性能的方式^[11, 24]。Thejaswini 等^[11] 采用热溶胶法合成了一种新型的 K、Al 共掺杂的 ZnO 纳米光催化剂 K-Al-ZnO, 并对其光催化活性进行了评价。结果表明, K-Al-ZnO 对染料直接绿具有优良的可见光催化性能。其机理是 K 和 Al 的掺杂会导致半导体带隙的电子能级升高, 费米能级向导带靠近, 从而使电子容易进入导带, 最终增强其光催化性能。

3 ZnO 与其他氧化物复合纳米光催化剂

与另一种或几种半导体金属氧化物复合也是一种很好的提高 ZnO 纳米光催化性能的方法, 因为这种复合金属氧化物具有较高的光吸收率, 较好地抑制了光生电子-空穴对的复合并增加电荷分离, 因而受到人们的广泛关注^[3, 6, 25-27]。

3.1 TiO_2/ZnO 复合纳米光催化剂

TiO_2 在过去几十年中一直是被研究最多的光催化剂, 与 ZnO 复合可以实现优势互补增强性能^[8, 28-29]。Prasannalakshmi 等^[8] 采用溶胶-凝胶法合成了不同配比的 TiO_2/ZnO 复合纳米光催化剂, 并以太阳光为辐射源对其光催化降解染料亮绿和甲基蓝的性能进行了研究。研究结果表明, 对于以上两种染料, 其复合物的光催化效率均高于纯 TiO_2 和 ZnO。这是由于两者的复合增大了比表面积, 减小了带隙, 并降低了电荷转移阻力。Sethi 等^[28] 采用湿法浸渍法合成了 TiO_2/ZnO 复合纳米光催化剂, 同样发现其性能优于单一组分。Wang 等^[29] 采用水热法合成 TiO_2/ZnO 纳米管阵列后将之负载在钛纤维上, 并以染料甲基橙为目标降解物研究其光催化性能。结果表明, 负载在钛纤维上的 TiO_2/ZnO 纳米管阵列的光催化性能优于 TiO_2 纳米管阵列, 且其易于回收, 更适用于实际的污水处理过程。

3.2 CeO_2/ZnO 复合纳米光催化剂

CeO_2 具有特殊的半开放稳定萤石晶体结构, 使其具有良好的储氧性能, 且 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 间电极电动势较低, 与 ZnO 复合可增强其催化性能^[30-32]。 Ce^{4+} 可以轻松的捕获电子, 光生电子被捕获后被转移到 CeO_2 吸附的氧气上, 因此阻止了光生电子与

空穴的复合^[3]。而纯 ZnO 的光生电子与空穴的复合速率较快,且表面吸附的氧气分子有限因而催化速率低于 CeO₂/ZnO 复合纳米氧化物^[30]。另外, CeO₂/ZnO 复合后的吸收边发生红移,使光子的利用率增加,进一步提高了光催化效率^[31-32]。

Kaur 等^[3]采用水热法合成了不同配比的 CeO₂/ZnO 复合纳米光催化剂,以亚甲基蓝最为模拟污染物进行光催化降解研究。结果表明, CeO₂/ZnO 复合纳米材料的光催化性能优于所有单一组分,其中 CeO₂ 含量为 5% 的 CeO₂/ZnO 的光催化性能最强。采用光致发光探针技术检测羟基自由基的生成量,发现单一组分的 CeO₂ 与 ZnO 在光照下羟基自由基的生成量均小于 CeO₂/ZnO 复合纳米材料,因此其复合后光催化性能得到增强。Liu 等^[31]采用湿化学沉淀法合成了 CeO₂/ZnO 复合纳米材料并以亚甲基蓝进行光催化降解实验,发现 CeO₂ 10%/ZnO 的光催化性能最强,且强于纯 ZnO 与 CeO₂。CeO₂/ZnO 复合纳米材料对于其他难降解的有机化合物如吡啶橙、罗丹明 B、甲基橙等也有很好的光催化降解能力^[30, 33-35]。

3.3 MgO/ZnO 复合纳米光催化剂

Klubnuan 等^[27]采用水热法合成了不同 MgO 含量的 MgO/ZnO 复合纳米光催化剂,并用来光催化降解亚甲基蓝。实验发现,随着 MgO 含量的增加, ZnO 的晶粒尺寸变大,且光谱带宽也随之增大。MgO/ZnO 复合纳米材料的光催化性能优于纯 ZnO,其中 5% (摩尔分数) MgO 含量的 MgO/ZnO 样品的光催化性能最佳,90min 时亚甲基蓝降解率达到 98.3%。究其原因,可能是因为 MgO 的加入使 ZnO 的颗粒形状由团聚的纳米片形状变为六边形的平板状,增大了(200)晶面的暴露率,进而提高了其光催化活性。Karimi 等^[36]采用溶胶-凝胶法合成了不同配比的 MgO/ZnO 复合纳米光催化剂,并将之负载在活性炭上用于降解亚甲基蓝。实验发现, MgO/ZnO 与 MgO/ZnO-AC 复合纳米材料的光催化性能均优于 ZnO。其中, MgO₁₀/ZnO₈₀-AC₁₀ 的光催化效果最好,20min 即可使亚甲基蓝降解完全,比同样条件下的 ZnO 快 60min。

4 ZnO/石墨烯复合纳米光催化剂

石墨烯由于其独特的二维结构,负载金属氧化物后会因组分之间的协同效应而表现出增强的性能或者新颖的特性^[37]。因而,石墨烯与 ZnO 复合作为光催化剂处理染料废水成为近年来的研究热

点^[2]。石墨烯的协同效应机制主要有以下几种:(1) ZnO 与石墨烯的复合使电子可以在它们之间的接触面上进行有效传导。由于石墨烯优良的导电性质,光源照射到 ZnO 上产生的光生电子可通过石墨烯迅速转移出去,进而阻止了电荷传播过程中的光生电子、空穴的复合^[1, 13],使更多的光生电子被 O₂ 捕获产生活性氧自由基,进而增强了 ZnO 的光催化性能。Yang 等^[38]报道了另一种协同机制,可见光照射到石墨烯上使其变为激发态石墨烯,产生的光生电子注入到 ZnO 的导带上,进而光催化还原 Cr(VI)的水溶液。(2)石墨烯还可以通过 π - π 相互作用吸附染料分子,提高其与 ZnO 接触的机会,进而提高光催化效率^[13]。(3)石墨烯的复合使催化剂的吸收从紫外光区扩大到了可见光区,增强了可见光的利用效率^[1, 13]。例如 Chang 等^[13]采用一锅溶剂热法分别合成了 Ag-ZnO、ZnO-rGO 及 Ag-ZnO-rGO 光催化剂,并将之应用于太阳光催化处理染料污水中。由于 rGO 的黑体性质使 ZnO-rGO 及 Ag-ZnO-rGO 纳米复合物在可见光区有很强的吸收能力,因此其太阳光催化性能优于纯 ZnO。另外, rGO 的复合可抑制 ZnO 的光腐蚀效应,从而增加了其回收效率。

5 前景与展望

大量研究表明, ZnO 基纳米结构是用于降解污水中持久性有机污染物的优良光催化剂。其生产成本较低、无毒,且比 TiO₂ 具有更高的太阳光利用率。可以利用多种方法增强其光响应能力。金属掺杂、与其他半导体耦合、复合石墨烯等技术均可以对 ZnO 基光催化剂进行改性,从而提高其光催化性能。在实际应用方面,用来处理污水的锌基纳米光催化剂有悬浮在污水中及固定在载体上这两种形式。目前对悬浮在水溶液中的光催化剂的研究较多,其优点表现在:反应器内的压力低,污染物可快速地传递到光催化剂的活性表面位点,从而提高催化效率。其不便之处在于,需要额外的步骤来回收光催化剂。因此,将其整合到固定载体以便连续使用并回收以节约成本,是如今锌基纳米光催化剂的研究方向之一。另外,为了补偿回收光催化剂的成本限制,利用太阳最为辐射源的光催化处理污水也是其研究方向之一。具有宽谱带吸收的光催化剂可以在不需要人工和昂贵的辐照源的情况下进行污水处理。为了在更大范围内进行污水处理,未来的研究应该着眼于降低生产成本、提高 ZnO 基

纳米催化剂的可见光利用率及回收性能,并克服其他实际问题。

参考文献

- [1] Steplin Paul Selvin S, Radhika N, Borang O, et al. Visible light driven photodegradation of Rhodamine B using cysteine capped ZnO/GO nanocomposite as photocatalyst[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(9): 6722-6730.
- [2] Ong C B, Ng L Y, Mohammad A W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81(Part 1): 536-551.
- [3] Kaur J, Bhukal S, Gupta K, et al. Nanocomposite of CeO₂ and ZnO: an active material for the treatment of contaminated water[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 177: 512-520.
- [4] Rajamanickam D, Shanthi M. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide-solar process[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9(Supplement 2): S1858-S1868.
- [5] Mohammadzadeh Kakhki R, Tayebie R, Ahsani F. New and highly efficient Ag doped ZnO visible nano photocatalyst for removing of methylene blue[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(8): 5941-5952.
- [6] Tao J, Gong Z, Yao G, et al. Enhanced optical and photocatalytic properties of Ag quantum dots-sensitized nanostructured TiO₂/ZnO heterojunctions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688(Part A): 605-612.
- [7] 李秀萍, 李秀荣, 赵荣祥, 均匀沉淀法制备纳米 ZnO 及其光催化研究[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2014(1): 39-42.
- [8] Prasannalakshmi P, Shanmugam N. Fabrication of TiO₂/ZnO nanocomposites for solar energy driven photocatalysis[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, 61: 114-124.
- [9] Ong C B, Mohammad A W, Rohani R, et al. Solar photocatalytic degradation of hazardous Congo red using low-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 104(Part B): 549-557.
- [10] Liang S, Xiao K, Mo Y, et al. A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 394-395: 184-192.
- [11] Thejaswini T V L, Prabhakaran D, Maheswari M A. Soft synthesis of potassium co-doped Al-ZnO nanocomposites: a comprehensive study on their visible-light driven photocatalytic activity on dye degradation[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(17): 8187-8208.
- [12] Samadi M, Zirak M, Naseri A, E, et al. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 605: 2-19.
- [13] Chang X, Li Z, Zhai X, et al. Efficient synthesis of sunlight-driven ZnO-based heterogeneous photocatalysts[J]. *Materials & Design*, 2016, 98(Supplement C): 324-332.
- [14] 翟宏菊, 姜珊, 程向, ZnO 基复合材料的制备及光催化应用研究新进展[J]. *化工新材料*, 2016(9): 13-15.
- [15] Choi K, Kang T. Preparation of disk shaped ZnO particles using surfactant and their PL properties[J]. *Materials Letters*, 2012, 75: 240-243.
- [16] 赵燕茹, 马建中, 刘俊莉. 可见光响应型 ZnO 基纳米复合光催化材料的研究进展[J]. *材料工程*, 2017(6): 129-137.
- [17] Rezaei M, Habibi Y. Simple and large scale refluxing method for preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as highly efficient photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265(Supplement C): 591-596.
- [18] Ranasingha O, Wang C, Matranga C, et al. Synthesis, characterization and photo-catalytic activity of Au-ZnO heterostructured nano-pyramids[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(29): 15141-15147.
- [19] Sabet M, Saeednia S, Hatefi A H, et al. Degradation of methyl orange and removing Pb²⁺ from the water with ZnO-Fe nano photocatalyst[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(17): 12670-12682.
- [20] Kwong T L, Yung K F. Surfactant-Free microwave-assisted synthesis of Fe-doped ZnO nanostars as photocatalyst for degradation of tropaeolin o in water under visible light[J]. *Hindawi Publishing Corp*, 2015, 15: 1-9.
- [21] Lu Y, Lin Y, Wang D, et al. A high performance cobalt-doped ZnO visible light photocatalyst and its photogenerated charge transfer properties[J]. *Nano Research*, 2011, 4(11): 1144-1152.
- [22] Phuruangrat A, Yayapao O, Thongtem T, et al. Synthesis and characterization of europium-doped zinc oxide photocatalyst[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2014(1): 1-9.
- [23] Yayapao O, Thongtem S, Phuruangrat A, et al. Sonochemical synthesis, photocatalysis and photonic properties of 3% Ce-doped ZnO nanoneedles[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(Supplement 1): 563-568.
- [24] Mereu R A, Mesaros A, Vasilescu M, et al. Synthesis and characterization of undoped[J]. Al and/or Ho doped ZnO thin Films, *Ceramics International*, 2013, 39(5): 5535-5543.
- [25] Subhan M A, Uddin N, Sarker N, et al. Photoluminescence, photocatalytic and antibacterial activities of CeO₂•CuO•ZnO nanocomposite fabricated by co-precipitation method[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 149: 839-850.
- [26] 吴限, 徐维泽, 张宇佳, 等. ZnO/CeO₂ 复合纳米材料的 Rietveld 全谱拟合物相表征[J]. *石油化工高等学校学报*, 2017(1): 14-17.
- [27] Klubnuan S, Amornpitoksuk P, Suwanboon S. Structural, optical and photocatalytic properties of MgO/ZnO nanocomposites prepared by a hydrothermal method[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 39: 515-520.
- [28] Sethi D, Sakthivel R. ZnO/TiO₂ composites for photocatalytic inactivation of Escherichia coli[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2017, 168: 117-123.
- [29] Li X, Wang C, Xia N, et al. Novel ZnO-TiO₂ nanocomposite arrays on Ti fabric for enhanced photocatalytic application[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1148: 347-355.
- [30] Ma T Y, Yuan Z Y, Cao J L. Hydrangea-like meso-/macro-

porous ZnO-CeO₂ binary oxide materials: synthesis[J]. Photocatalysis and CO Oxidation, European Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 2010(5): 716-724.

- [31] Liu I T, Hon M H, Teoh L G. The preparation, characterization and photocatalytic activity of radical-shaped CeO₂/ZnO microstructures[J]. Ceramics International, 2014, 40(3): 4019-4024.
- [32] Cao S, Ravikumar B, Hussain S, et al. Synthesis and characterization of CeO₂ and ZnCeO₂ nanomaterials and exposure to photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015: 1-8.
- [33] Apostolescu G A, Cernatescu C, Cobzaru C. Studies on the photocatalytic degradation of organic dyes using CeO₂-ZnO mixed oxides[J]. Environmental Engineering and Management Journal, 2015, 14(2): 415-420.
- [34] Faisal M, Khan S B, Rahman M M, et al. Role of ZnO-CeO₂ nanostructures as a photo-catalyst and chemi-sensor[J]. Jour-

nal of Materials Science & Technology, 2011, 27(7): 594-600.

- [35] 李长全, 罗来涛, 熊光伟. CeO₂/ZnO 复合纳米管的制备及其光催化性能的研究[J]. 化学学报, 2010(10): 1028-1031.
- [36] Karimi M A, Hatefi M A, Kabir A A, et al. Synthesis, characterization, and application of MgO/ZnO nanocomposite supported on activated carbon for photocatalytic degradation of methylene blue[J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 41(9): 6157-6168.
- [37] Li X, Shen R, Ma S, et al. Graphene-based heterojunction photocatalysts[J]. Applied Surface Science, 2018, 430 (Supplement C): 53-107.
- [38] Yang M Q, Xu Y J. Basic principles for observing the photosensitizer role of graphene in the graphene-semiconductor composite photocatalyst from a case study on graphene-ZnO[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(42): 21724-21734.

收稿日期: 2018-04-23

(上接第31页)

- [18] Wang Y, Zhang X. Enhanced electrochemical capacitance of NiO loaded on TiO₂ nanotubes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(152): A671-A676.
- [19] Cao C, Hu C, Tian J, et al. Pt nanoparticles supported inside TiO₂ nanotubes for effective ethanol electrooxidation[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(11): 793-799.
- [20] Chien S H, Liou Y C, Kuo M. Preparation and characterization of nanosized Pt/Au particles on TiO₂-nanotubes[J]. Synthetic Metals, 2005, 152(1): 333-336.
- [21] 廖斌, 梁宏, 张旭, 等. 光化学沉积 Ag 纳米颗粒改性二氧化钛纳米管阵列的光催化及光电响应能力研究[J]. 北京师范大学学报: 自然科学版, 2011, 47(2): 154-158.
- [22] Agarwal P, Paramasivam I, Shrestha N K, et al. MoO₃ in self-organized TiO₂ nanotubes for enhanced photocatalytic activity[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2010, 5(1): 66-69.
- [23] 苏雅玲, 李轶, 杜琰珣, 等. 氟掺杂 TiO₂ 纳米管的可见光催化

活性及第一性原理计算(英文)[J]. 物理化学学报, 2011, 27(4): 939-945.

- [24] Park J H, Kim S, Bard A J. Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting[J]. Nano Letters, 2006, 6(1): 24.
- [25] Varghese O K, Gong D, Paulose M, et al. Hydrogen sensing using titania nanotubes[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, 93(1/2/3): 338-344.
- [26] 姜艳丽, 刘惠玲, 田玫, 等. 离子溅射沉积法制备 Pt-TiO₂/Ti 催化剂及其性能研究[C]. 中国功能材料及其应用学术会议, 2007: 2412-2414.
- [27] Ghicov A, Macak J M, Tsuchiya H, et al. Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO₂ nanotubes[J]. Nano Letters, 2006, 6(5): 1080-1082.
- [28] 李亭, 王罗春, 陈冠翰, 等. WO₃-TiO₂ 改性 TiO₂ 纳米管的制备与光催化性能[J]. 环境工程学报, 2016, 10(8): 4309-4313.

收稿日期: 2018-04-12

修稿日期: 2019-05-13

(上接第34页)

- [12] Zhao H, Pan L, Xing S, et al. Vanadium oxides-reduced graphene oxide composite for lithium-ion batteries and supercapacitors with improved electrochemical performance[J]. Journal of Power Sources, 2013, 222: 21-31.
- [13] Huang X, Rui X, Hng H H, et al. Vanadium pentoxide-based cathode materials for lithium-ion batteries: morphology control, carbon hybridization, and cation doping[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2015, 32: 276-294.
- [14] Pan G X, Xia X H, Cao F, et al. Carbon cloth supported vanadium pentaoxide nanoflake arrays as high-performance cathodes for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 149: 349-354.
- [15] Chen M, Xia X, Yuan J, et al. Free-standing three-dimensional continuous multilayer V₂O₅ hollow sphere arrays as high-performance cathode for lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 288: 145-149.
- [16] Park S, Lee C W, Kim J C, et al. Heteroepitaxy-induced rutile

VO₂ with abundantly exposed (002) facets for high lithium electroactivity[J]. ACS Energy Letters, 2016, 1: 216-224.

- [17] Chao D, Zhu C, Xia X, et al. Graphene quantum dots coated VO₂ arrays for highly durable electrodes for Li and Na ion batteries[J]. Nano Lett, 2015, 15: 565-573.
- [18] Wang H, Li W, Fei H, et al. Facile hydrothermal growth of VO₂ nanowire, nanorod and nanosheet arrays as binder free cathode materials for sodium batteries[J]. RSC Adv, 2016, 6: 14314-14320.
- [19] Qin M, Liang Q, Pan A, et al. Template-free synthesis of vanadium oxides nanobelt arrays as high-rate cathode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 268: 700-705.
- [20] Ma K, Liu X, Cheng Q, et al. Flexible textile electrode with high areal capacity from hierarchical V₂O₅ nanosheet arrays[J]. Journal of Power Sources, 2017, 357: 71-76.

收稿日期: 2018-04-11

修稿日期: 2019-05-19