

氮氟双掺杂 TiO₂ 纳米管的制备、表征和光催化性能研究 ——暑期科研训练实验实例

朱宝林^{1,2} 马露露¹ 王 雪¹ 邱晓航^{1,2,*}

(¹南开大学化学学院, 天津 300071; ²化学国家级实验教学示范中心(南开大学), 天津 300071)

摘要: 在南开大学化学学院本科生的暑期科研训练中, 开展“氮氟双掺杂 TiO₂ 纳米管的制备、表征和光催化性能研究”综合实验, 以水热法制备的钛酸纳米管为前驱体, 通过含氟化铵的钛溶胶对纳米管进行浸渍修饰, 制备氮氟双掺杂的 TiO₂ 纳米管, 采用透射电镜、X 射线衍射、TG-DTA、XPS、紫外漫反射等手段表征所得材料, 以甲基橙溶液模拟有机废水, 研究催化剂在紫外及模拟日光下的催化降解性能。通过贴近科研前沿的实验内容, 对学生进行系统的初步科研培训, 培养学生的综合科研能力。

关键词: 氮氟双掺杂; TiO₂ 纳米管; 光催化; 暑期科研训练实验

中图分类号: G64; O614

Fabrication, Characterization and Photocatalytic Performance of N,F-Codoped TiO₂ Nanotubes: A Research-Oriented Comprehensive Experiment

ZHU Bao-Lin^{1,2} MA Lu-Lu¹ WANG Xue¹ QIU Xiao-Hang^{1,2,*}

(¹College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China;

²National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Nankai University), Tianjin 300071, P. R. China)

Abstract: A research-oriented comprehensive experiment, “fabrication, characterization and photocatalytic performance of N,F-codoped TiO₂ nanotubes”, was performed in Summer Research Training Program of Nankai University. Hydrogen titanate nanotubes prepared by hydrothermal method were impregnated by titanium sol containing NH₄F to fabricate N,F-codoped TiO₂ nanotubes (N,F/TiO₂ NTs). The prepared catalysts were characterized by TEM, XRD, TG-DTA, XPS and UV-Vis DRS. By using methyl orange solution as simulated wastewater, the photocatalytic activities of the prepared materials under UV light and simulated sunlight were monitored. Through this comprehensive experiment related to research frontier, the students can obtain basic research training and their scientific literacy can be improved.

Key Words: N,F-codoped; TiO₂ nanotubes; Photocatalyst;
Comprehensive experiment for the Summer Research Training Program

作为常见的半导体材料, TiO₂ 具有价廉、稳定、无毒和可回收等优点, 在多相催化、光电电池、抗紫外线吸收剂、传感器件等领域具有广阔的应用前景。在光催化领域, 纳米 TiO₂ 在大于其带隙能

*通讯作者, Email: qiuxh@nankai.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(21373120; 21301098)

的光照条件下, 不仅能降解有机污染物生成 CO₂ 和 H₂O, 而且可氧化除去大气中低浓度的氧化氮、H₂S、SO₂ 等有毒气体。与 TiO₂ 粉体相比, TiO₂ 纳米管具有较大的比表面积, 是光催化剂的优选。但由于 TiO₂ 带隙较宽, 只能被波长小于 387 nm 的紫外光激发, 限制了对太阳光的利用。研究表明: TiO₂ 光催化材料对太阳光的利用率不到 4%。为提高 TiO₂ 材料在可见光下的光催化活性, 最常用的方法有三种: (1) 采用有机染料使 TiO₂ 光敏化。但敏化剂易降解失效。(2) 将 CdS、PbS 等金属硫化物半导体与 TiO₂ 耦合。但金属硫化物有毒且易光腐蚀。(3) 采用金属或非金属修饰的方法提高 TiO₂ 的光催化性能。其中, 非金属元素掺杂可有效减小 TiO₂ 的带隙能, 增加光响应范围。已有研究表明: 在 TiO₂ 光催化剂中掺杂 N、F、C、S、P 等非金属, 能有效提高其可见光下的光催化活性^[1]。

制备 TiO₂ 纳米管的方法有模板法、阳极氧化法、水热法等, 其中水热法简单易操作, 可实现工业化大规模生产, 具有较好的实用价值。由于水热法得到的纳米管为钛酸纳米管, 需进一步脱水生成 TiO₂, 但脱水过程会使其晶型发生转变, 并导致纳米管发生破裂^[2]。在钛酸纳米管表层均匀涂覆钛溶胶, 进一步焙烧可以生成结构稳定的 TiO₂ 纳米管^[3]。表面 TiO₂ 涂层的存在, 可以增加管状结构的稳定性; 纳米管载体的存在又可有效防止表层 TiO₂ 颗粒在焙烧过程中的团聚。而在钛溶胶中加入可提高纳米管催化活性的非金属前驱体, 焙烧后则得到非金属修饰的 TiO₂ 稳定纳米管。

南开大学化学学院在暑期科研训练中, 让学生进入不同课题组, 两个学生为一组, 选择课题进行科研训练, 实验周期为 4 周。本文以“氮氟双掺杂 TiO₂ 纳米管的制备、表征和光催化性能研究”为例, 介绍培养学生科研能力的具体过程及方法。

实验开始前, 首先带领学生熟悉化学学院资料室的期刊及工具书等纸质资料; 并利用南开大学购买的数字资源, 登录 CNKI、ISI、SciFinder 等数据库检索阅读课题的相关前沿文献, 同时给学生介绍不同期刊的影响因子; 介绍 ACS、RSC 等数据库, 熟悉其常见期刊。在阅读国内外文献资料基础上, 让学生掌握 TiO₂ 纳米管光催化材料的研究动向。以提高钛酸纳米管材料的稳定性及在可见光区域的催化性能为目标, 设计制备氮氟双掺杂的 TiO₂ 纳米管, 检测其光催化性能。表征催化剂, 分析表征及性能数据, 研究制备参数对催化剂光催化性能的影响, 总结撰写论文。

1 教学设计

1.1 实验目的

- (1) 学习文献检索方法, 并根据文献独立设计实验方案。
- (2) 学习水热法制备钛酸纳米管及进一步溶胶浸渍处理制备氮氟双掺杂 TiO₂ 纳米管的方法。
- (3) 学习 TiO₂ 的光催化原理及氮氟掺杂对提高 TiO₂ 光催化活性的原理。
- (4) 学习透射电镜、X 射线衍射、XPS、紫外漫反射等数据的分析方法。
- (5) 掌握光催化剂降解有机污染物的性能检测方法。
- (6) 学习撰写科技论文。

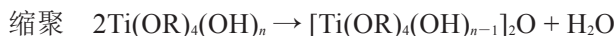
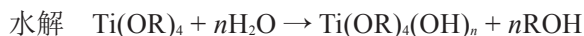
1.2 实验原理

1.2.1 水热法制备钛氧纳米管的机理

锐钛矿型 TiO₂ 晶体与 NaOH 等强碱溶液在高温、高压下反应时, Ti—O—Ti 键断裂, 整体晶型结构被破坏, 游离的八面体结构通过在钛离子之间形成氢氧键, 联结形成 Z 字形二维薄板层状产物, 从而使 TiO₂ 块体沿着锐钛矿相的 (100) 晶面方向生长, 为了饱和悬空键并降低比表面积使整个体系能量最低, 二维薄板产物以 (010) 晶面为轴卷曲生成多层一维钛氧纳米管。

1.2.2 钛溶胶的水解反应(钛醇盐水解 Sol-Gel 法)

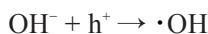
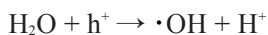
以钛醇盐钛酸丁酯为原料, 通过水解和缩聚反应制得溶胶, 进一步缩聚得到凝胶, 凝胶经干燥、煅烧可得到纳米 TiO₂, 其反应式如下(R = C₄H₉):



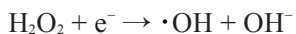
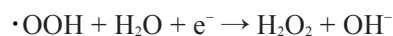
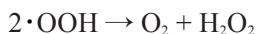
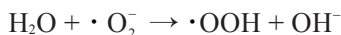
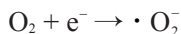
溶胶中加入酸,可抑制水解反应,还可使—OR 集团质子化,阻止胶团缩聚反应的发生,从而降低水解反应速率和缩聚反应速率,生成粒径小、粒度分布窄的TiO₂纳米粒子。

1.2.3 TiO₂的光催化原理

TiO₂是n型半导体,其价带与导带之间的能量差较大,是一种宽禁带半导体。当用高于导带与价带能量差的光照射TiO₂时,TiO₂的价带电子被激发跃迁至导带,同时在价带上产生空穴。由于半导体能带的不连续性,在电场作用下,电子与空穴发生分离,迁移至粒子表面不同位置。光生空穴(h⁺)是一种强氧化剂($E_{\text{VB}} = \sim 3.1 \text{ eV}$),它与TiO₂表面吸附的H₂O或OH⁻离子反应生成具有强氧化性的羟基自由基。



导带中的电子是良好的还原剂,电子可与表面吸附的O₂反应,生成超氧离子自由基(·O²⁻)和·HO₂自由基,进一步反应还可生成表面羟基自由基(·OH),具体反应如下:



因此,TiO₂在光催化反应过程中,经光激发产生的光生空穴与水反应可生成具有很强氧化活性的羟基自由基(·OH)、超氧离子自由基(·O²⁻)和·HO₂自由基,这些自由基能把有机物直接氧化为CO₂和H₂O等无害物质。

1.3 仪器与试剂

仪器:恒温磁力搅拌器(江苏省金坛市医疗仪器厂,78HW-1型),恒温磁力搅拌油浴锅(河南省予华仪器有限公司,DF-101S型),聚四氟乙烯水热反应釜(北大青鸟公司,100 mL),陶瓷纤维马弗炉(北京美诚科贸集团,TDX01型),电热恒温干燥箱(上海跃进医疗器械厂,DZ-88-X型),分析天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司,FA2004型),离心机(北京京立离心机有限公司,LDZ4-1.2型),超声波清洗机(宁波科生仪器厂,KS-1000T型),光化学反应仪(南京胥江机电厂,XPA-7型),紫外-可见分光光度计(上海舜宇恒平科学仪器有限公司,752/752N型);X射线粉末衍射仪(日本理学,D/Max-2200型),透射电子显微镜(Philips T20ST),紫外-可见近红外光谱仪(岛津,UV3600型),X射线光电子能谱仪(PHI-5000 Versaprobe型),玛瑙研钵。

试剂:二氧化钛(分析纯),钛酸丁酯(分析纯),氢氧化钠(分析纯),无水乙醇(分析纯),浓硝酸(分析纯),甲基橙(分析纯),氟化铵(分析纯),去离子水(~18 MΩ·cm)。

1.4 实验内容

1.4.1 N,F/TiO₂ NTs的制备

钛酸纳米管的制备:将1.6 g市售锐钛矿型TiO₂粉体和80 mL NaOH溶液(10 mol·L⁻¹)密封于100 mL聚四氟乙烯水热反应釜中,油浴加热至150 °C并持续搅拌反应12 h。冷却至室温,所得白色絮状物用去离子水离心清洗至中性,然后用0.5 mol·L⁻¹ HNO₃溶液酸化至pH = 2,搅拌过夜,洗至中性,于80 °C烘箱中烘干,得到白色的粉末状钛酸纳米管。

N,F/TiO₂ NTs的制备:100 mL烧杯内加入2 mL水和30 mL无水乙醇,搅拌混合均匀后,加入一定比例的NH₄F固体颗粒(氟含量为1%、3%和5% (质量分数,下同)),搅拌混合均匀,用硝酸将溶液

酸化至 pH = 2, 记为 A 液。另一 100 mL 烧杯内, 加入 2 mL 钛酸丁酯和 30 mL 无水乙醇, 混合均匀, 记为 B 液。将 B 液缓慢滴入 A 液中, 得到均一透明的胶体, 即为含 NH₄F 的钛溶胶。

称取 0.5 g 钛酸纳米管, 加入上述溶胶内, 搅拌 1 h 后, 超声 1 h, 继续搅拌 12 h。离心所得沉淀, 并于 80 °C 烘箱中烘干, 所得粉末研细后, 分别于 300、400、500 °C 煅烧 2 h, 得到白色 N₃F/TiO₂ NTs 样品。

1.4.2 催化剂的光催化性能评价

首先配制 0.04 g·L⁻¹ 的甲基橙溶液作为模拟废水溶液。使用 XPA-7 型光反应仪测试催化剂在紫外光(300 W 汞灯)及模拟日光(500 W 氙灯)下的光催化活性。具体过程如下:

分别称取 0.05 g 纳米管催化剂放入不同石英管中, 加入 60 mL 甲基橙溶液。为排除光照下甲基橙的自降解干扰, 一石英管内不加催化剂以作为空白参比。避光搅拌 30 min, 使甲基橙和悬浮固体达到吸附平衡, 取出反应液 6 mL 作为第一组实验样品(离心稀释后所测吸光度为 A_0)。然后采用 300 W 汞灯或 500 W 氙灯照射进行光降解, 每隔 10 min 或 1 h 取出 6 mL 悬浮液进行离心分离, 移取 5 mL 上清液于 10 mL 比色试管中, 并稀释至刻度, 在波长 463.8 nm 处用分光光度计测定吸光度(A)值。以时间为横坐标, A/A_0 为纵坐标作图(先扣除空白参比), 即得甲基橙的剩余率(C/C_0)曲线, 用通过对比得到的曲线衡量催化剂的催化活性大小。

制备实验注意事项: 油浴反应时, 由于反应时间长, 且为加热反应, 需两位同学协调时间, 一直监测至油浴加热结束。若温度失控, 硅油有冒烟现象, 马上断电结束加热。

2 结果与讨论

2.1 氮氟双掺杂 TiO₂ 纳米管的表征

2.1.1 TEM 表征

图 1 为 400 °C 焙烧所得 3% N₃F/TiO₂ NTs 的 TEM 照片。可以看出, 所制备样品 N₃F/TiO₂ NTs 呈现一维形貌, 与普通 TiO₂ 纳米颗粒相比, 具有一维纳米结构的样品更易发生沉降, 利于催化剂的回收再利用。与钛酸纳米管相比, 经溶胶处理后的纳米管经 400 °C 焙烧后, 仍保持较好的管状形貌, 与钛酸纳米管 400 °C 焙烧后的破碎形貌相比^[3], 采用 Sol-Gel 方法所制得纳米管催化剂的热稳定性较好。

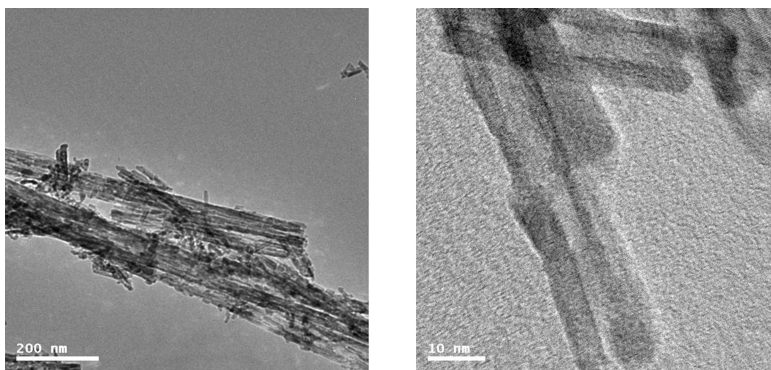


图 1 400 °C 焙烧所得 3% N₃F/TiO₂ NTs 的 TEM(左)及 HR-TEM(右)照片

2.1.2 XRD 分析

图 2 为不同温度焙烧所得 3% N₃F/TiO₂ NTs 的 XRD 谱图。从图 2 中可以看出, 当焙烧温度为 400 和 500 °C 时(图 2b 和 2c), 样品显示锐钛矿型 TiO₂ 衍射图样(JCPDS 21-1272), $2\theta = 25.4^\circ, 37.9^\circ, 48.0^\circ, 54.0^\circ, 55.1^\circ, 62.7^\circ, 68.8^\circ, 70.4^\circ$ 和 75.1° 的衍射峰分别对应于锐钛矿型 TiO₂ 的(101),

(004), (200), (105), (211), (204), (116), (200)和(215)衍射晶面。而当焙烧温度为300 °C时, 仅出现锐钛矿型 TiO_2 的(101)和(200)衍射峰, 说明该温度焙烧条件下钛溶胶未完全分解, 晶型没有完全转变成锐钛矿型。随着焙烧温度升高, 衍射峰强度明显变高, 说明晶型变好。另外, 图2中未观察到含氟及含氮化合物的衍射峰, 说明相应化合物的粒径小、浓度低于XRD的检测范围, 或者氮氟元素已掺杂入 TiO_2 晶格。

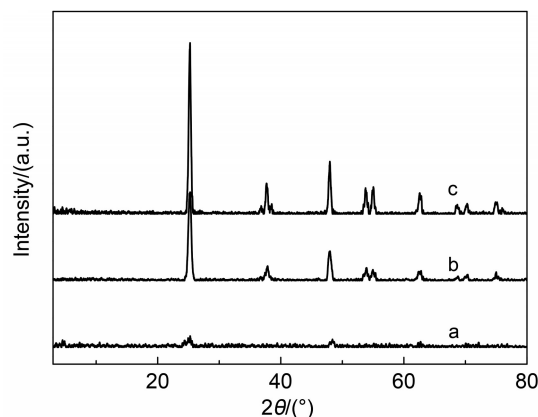


图2 300 °C (a), 400 °C (b)和500 °C (c)焙烧所得3% N,F/ TiO_2 NTs的XRD谱图

2.1.3 TG分析

图3为3% N,F/ TiO_2 NTs焙烧前样品的TG-DTA曲线图, 表明从室温至450 °C左右, 催化剂失重21.52%。在失重过程中, TG曲线可分为两部分: 第一部分为室温到200 °C, 受热失去的主要为物理吸附物质, 如水和乙醇。第二部分为200–450 °C, 主要为纳米管的层间失水和有机物质的燃烧, 同时纳米管表层纳米粒子开始晶化, 生成 TiO_2 。纳米管催化剂在500 °C后质量不再变化, 此时纳米管已完全失水并晶化。而纯钛酸纳米管350 °C时已失重结束, 纳米管层间完全失水并转化为 TiO_2 纳米粒子, 导致管状结构坍塌^[3]。因此, 与钛酸纳米管相比, 经钛溶胶处理的纳米管的稳定性较好。

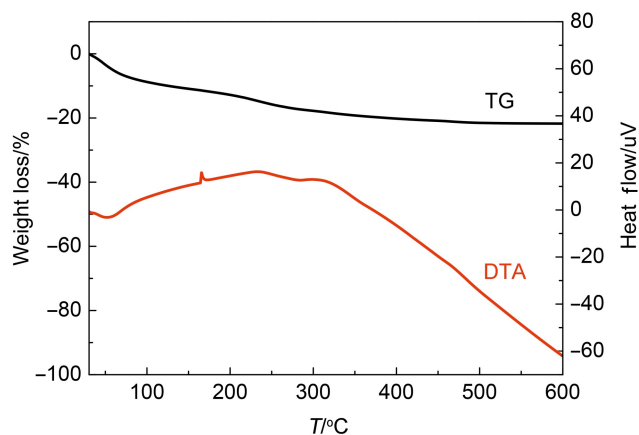


图3 3% N,F/ TiO_2 NTs焙烧前样品的的TG-DTA曲线图

2.1.4 XPS分析

通过分析300 °C焙烧所得3% N,F/ TiO_2 NTs的XPS谱图, 可得管状催化剂中各元素的化学状态。图4a为3% N,F/ TiO_2 NTs的全谱图, 其中 $\text{Ti}2p$, $\text{N}1s$, $\text{F}1s$, $\text{O}1s$, $\text{C}1s$ 的峰均在图中出现。氮和氟元素的含量分别为0.57%和4.16%, 氟元素在催化剂表面相对富集, 而氮的含量远低于理论含量, 应是

焙烧过程导致氮元素的损失, 碳元素应是XPS检测过程中引入的。

图4b为Ti 2p的XPS谱图, 结合能为458.6 eV和464.2 eV的Ti 2p_{1/2}峰显示TiO₂中的钛以Ti⁴⁺形式存在。图4c为O1s的XPS谱图, 结合能在529.8 eV位置上出现的峰说明有以Ti—O键连接的晶格氧出现^[4]。图4d为N1s的XPS谱图, 结合能为399.2 eV的峰可归因于Ti—O—N的形成, 即N原子嵌入晶格中, 形成间质N^[5]。图4e说明F1s主要出现在结合能为684.0 eV的位置。这表明F原子吸附在TiO₂表面, 在催化剂表面形成≡Ti—F键^[5], 代表晶格中F离子(结合能为688 eV)的峰并未出现。主要原因为F离子与TiO₂表面羟基的交换形成表面F^[6]。

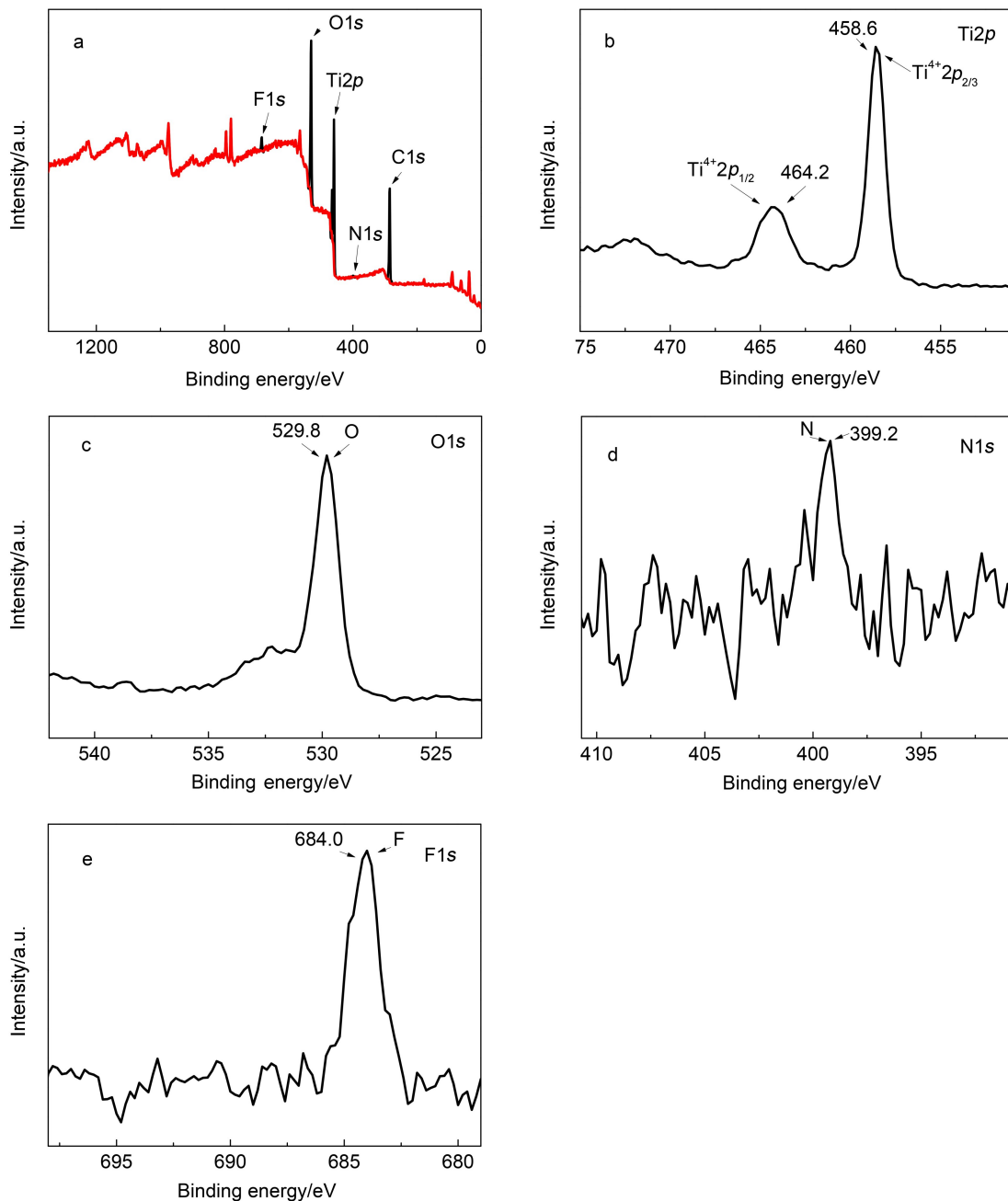


图4 300 °C焙烧所得3% N,F/TiO₂ NTs的XPS谱图

(a) 全谱图; (b) Ti2p; (c) O1s; (d) N1s; (e) F1s

2.1.5 UV-Vis 元素分析

图5为400 °C焙烧所得TiO₂纳米管和3% N,F/TiO₂ NTs的UV-Vis漫反射吸收光谱图。从该谱图可以看出, TiO₂纳米管经氮氟掺杂后, 在400到800 nm范围内吸收增强, 而且其光吸收带边界由388 nm移至398 nm, 即掺杂后光吸收带边界红移了10 nm。根据半导体的光吸收阈值 λ_g (nm)与 E_g (eV)的关系式: $E_g = 1240/\lambda_g$, 可以得出氮氟掺杂后TiO₂带隙能 E_g 由3.20 eV减小至3.12 eV, 即吸收边从紫外光向可见光方向移动并且其禁带宽度变小。窄的禁带宽度有利于电子从价带激发到导带, 促使电子-空穴对的生成, 有利于提高催化剂对可见光的利用率, 提高其光催化性能^[7,8]。

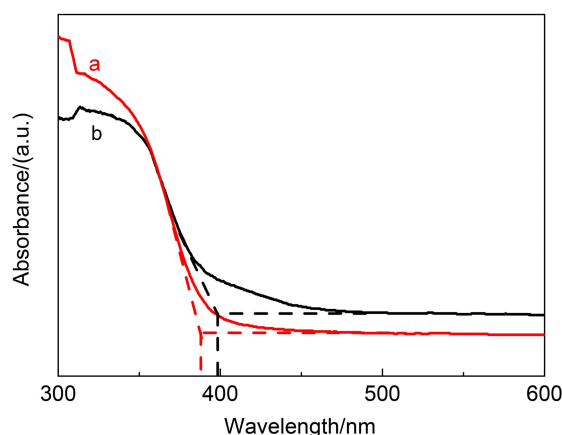


图5 400 °C焙烧所得TiO₂纳米管(a)和3% N,F/TiO₂ NTs (b)的UV-Vis漫反射图谱

2.2 氮氟双掺杂TiO₂纳米管的光催化性能

图6为400 °C焙烧所得TiO₂ NTs及不同温度焙烧所得3% N,F/TiO₂ NTs在紫外光下的光催化活性对比图。可以看出, 焙烧温度对N,F/TiO₂ NTs的光催化性能影响很大, 其中400 °C焙烧所得N,F/TiO₂ NTs光催化性能最好。由图2的XRD谱图可知, 经300 °C焙烧的样品, 钛组分不能完全转化为锐钛矿型TiO₂, 导致活性较差; 而500 °C焙烧时TiO₂晶体长大, 会导致纳米管表面涂层中TiO₂颗粒的烧结及纳米管的破裂^[3]。在400 °C焙烧时, N,F/TiO₂ NTs中锐钛矿型TiO₂含量多且纳米管的管状结构保持较好, 比表面积大, 因此N,F/TiO₂ NTs的光催化活性最高。

由图6还可看出, 纳米管经非金属氮氟修饰后, 光催化性能明显提高, 这主要应归结于氟元素的掺杂, 因为氮元素掺杂会降低TiO₂在紫外光照射条件下的活性, 而氟元素的掺杂能增加表面氧空

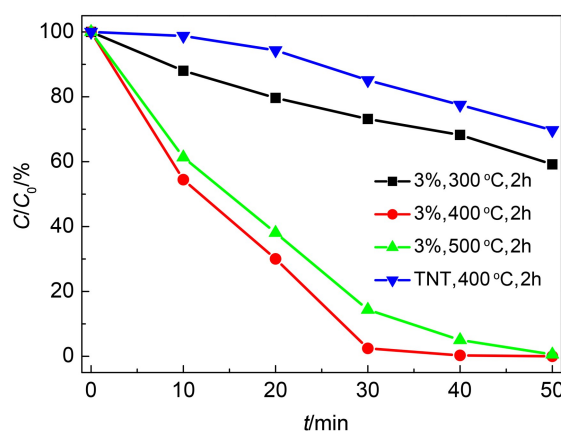


图6 紫外光下400 °C焙烧所得TiO₂ NTs及不同温度焙烧所得3% N,F/TiO₂ NTs的光催化活性对比

穴的浓度, 进而产生很多作为活性位点的氧化剂^[5,9], 所以 N₃F/TiO₂ NTs 的光催化活性优于 TiO₂ NTs。

从图 7 可以看出氮氟掺杂比例对 N₃F/TiO₂ NTs 的光催化活性也有一定影响, 但是活性差距不是很大, 其中 3% N₃F/TiO₂ NTs 的光催化性能优于 1% 和 5% 掺杂比例的纳米管。说明少量的非金属掺杂能够提高光催化性能, 而太多量非金属掺杂则导致 TiO₂ 的活性位点减少。非金属元素掺杂会使 TiO₂ 产生缺陷位点, 缺陷位点的增加会导致 TiO₂ 晶型塌陷, 光催化活性降低^[10]。因此, 3% N₃F/TiO₂ NTs 的催化活性最高。

图 8 为 TiO₂ 纳米管和 3% N₃F/TiO₂ NTs 在模拟日光条件下的光催化活性对比。可以看出, 经氮氟掺杂后, TiO₂ 纳米管在模拟日光下的活性明显增强。TiO₂ 纳米管在模拟日光条件下的光催化活性很低, 这与其较宽禁带吻合。进一步研究发现, N 元素掺杂对 TiO₂ 光催化剂的带能具有窄化效应。TiO₂ 晶型中的取代 N 原子可以改变 TiO₂ 表面的电子特性, 导致 TiO₂ 对可见光的光响应增强^[11]。同时, F 元素的掺杂可以阻碍 N 掺杂 TiO₂ 的低量子效应。而且 XPS 分析的结果表明, ≡Ti—F 存在于 TiO₂ 的表面, F 元素掺杂导致载体表面的氧空穴增加, 为氧化剂的形成提供了活性位点^[12]。所以, N₃F/TiO₂ NTs 在模拟日光照射下具有较高活性。

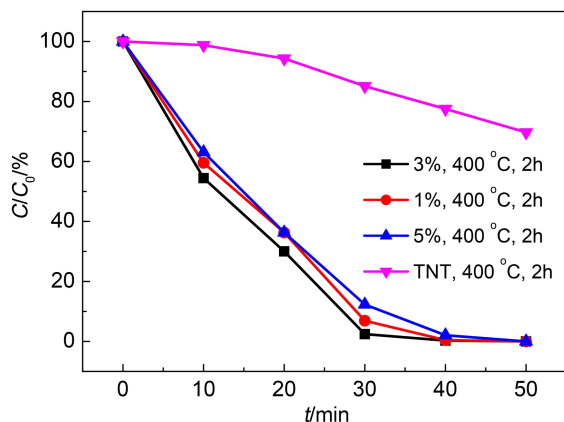


图 7 紫外光下 400 °C 焙烧所得不同掺杂比例 N₃F/TiO₂ NTs 的光催化活性对比

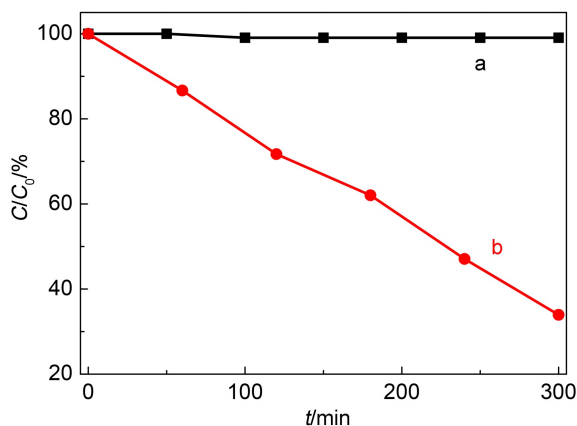


图 8 模拟日光下 400 °C 焙烧所得 TiO₂ 纳米管(a) 和 3% N₃F/TiO₂ NTs (b) 的光催化活性对比

总之, N 元素的掺杂能提高催化剂对可见光的敏感性。F 元素掺杂导致载体表面的氧空穴增加, 为光催化提供了活性位点。最终, N₃F/TiO₂ NTs 催化剂在模拟日光和紫外光条件下的光催化活性同时得到增强。

3 结 语

在环境污染及能源匮乏加剧的形势下, 有效利用太阳光, 开发环境友好且性能高的可见光光催化材料具有非常重要的意义。经过氮和氟掺杂修饰, TiO₂ 光催化剂可在太阳光辐照下降解污水中有机物。纳米管材料特殊的形貌赋予催化剂更优的催化性能, 此课题新颖并且实用价值突出, 有利于激发科研兴趣。在实验制备操作和性能测试方面, 难度适中, 尤其是表征催化剂光催化性能的甲基橙溶液颜色鲜明, 通过颜色变化即可看出降解效果, 实验现象直观明确。通过本试验, 不仅让学生能够系统掌握 TiO₂ 纳米管的水热法制备、溶胶修饰、材料表征以及光催化性能测试方法, 还可培养学生查阅资料、设计实验路线、分析表征实验数据和分析性能曲线的综合科研能力, 并通过撰写科技论文, 将整个课题融会贯通, 实现科研的初步尝试。通过一个月的暑期科研训练, 同学们不再觉得科研工作神

秘且高深莫测,提高了学生进行科研工作的自信心。而在实验过程中发现问题,通过检索文献及时解决的处理方式,也有效培养了学生的自主创新能力。

参 考 文 献

- [1] 高 濂,郑 珊,张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] Zhu, B. L.; Li, K. R.; Feng, Y. F.; Zhang, S. M.; Wu, S. H.; Huang, W. P. *Catal. Lett.* **2007**, *118* (1–2), 55.
- [3] An, H. Q.; Zhu, B. L.; Li, J. X.; Zhou, J.; Wang, S. R.; Zhang, S. M.; Wu, S. H.; Huang, W. P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18772.
- [4] Cheng, J. Y.; Chen, J.; Lin, W.; Liu, Y. D.; Kong, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *332*, 573.
- [5] Liu, S.; Yu, J.; Wang, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12308.
- [6] Chen, S. F.; Yang, Y. G.; Liu, W. *J. Hazard Mater.* **2011**, *186*, 1560.
- [7] Hahn, R.; Ghicov, A.; Salonen, J.; Lehto, V. P.; Schmuki, P. *Nanotechnology* **2007**, *18* (10), 105604.
- [8] Hahn, R.; Ghicov, A.; Salonen, J.; Lehto, V. P.; Schmuki, P. *J. Nanotech.* **2007**, *18* (10), 105604.
- [9] Pelaez, M.; Cruz, A. A. D.; Stathatos, E.; Falaras, P.; Dionysiou, D. D. *Catal. Today* **2009**, *144*, 19.
- [10] Balcerski, W.; Ryu, S. Y.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15357.
- [11] Guo, Y.; Zhang, X. W.; Hao, W.; Han, G. R. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 7117.
- [12] Minero, C.; Mariella, G.; Maurino, V.; Pelizzetti, E. *Langmuir* **2015**, *16*, 2632.