

NiFe₂O₄/TiO₂ 纳米棒阵列薄膜光电化学 性能和光催化性能研究

高 鑫¹, 刘祥萱¹, 朱左明², 谢 拯¹, 余兆斌³

(1. 火箭军工程大学, 西安 710025; 2. 火箭军装备研究院, 北京 100085; 3. 北方特种能源集团有限公司西安庆华公司计量理化中心, 西安 710025)

摘 要: 用水热法制备一维有序纳米棒状 TiO₂ 薄膜(TiO₂ NRAs), 并采用浸渍沉积煅烧得到 NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs。借助 SEM、TEM、XRD、Raman、XPS、UV-Vis 等对样品的物相和形貌结构进行了表征, 结果表明: NiFe₂O₄ 纳米颗粒均匀沉积在金红石相 TiO₂ NRAs 表面, 使 TiO₂ 光谱吸收范围拓展至可见光区。利用电化学工作站对其光电转换性能进行研究, 发现 NiFe₂O₄ 改性后的 TiO₂ 在可见光下光电流响应显著增大, 在电压-电流曲线和电流随时间开关灯变化中, NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs 的光电流密度分别是纯 TiO₂ NRAs 的 12 倍和 8 倍。NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs 可见光下降解偏二甲肼(UDMH)的效率是单纯 TiO₂ NRAs 降解率的 3 倍, 并对光催化降解机理进行了探讨。

关 键 词: TiO₂ 纳米棒阵列; NiFe₂O₄/TiO₂ 纳米棒阵列; 光电化学性能; 光催化

中图分类号: O643 文献标识码: A

Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of NiFe₂O₄/TiO₂ Nanorod Arrays

GAO Xin¹, LIU Xiang-Xuan¹, ZHU Zuo-Ming², XIE Zheng¹, SHE Zhao-Bin³

(1. High-Tech Institute of Xi'an, Xi'an 710025, China; 2. High-Tech Institute of Beijing, Beijing 100085, China; 3. Xi'an Qinghua Company Northern Special Energy Group Co., Ltd Measurement and Physical and Chemical Center, Xi'an 710025, China)

Abstract: Highly ordered one-dimensional TiO₂ nanorod arrays (TiO₂ NRAs) film was prepared by hydrothermal method. Then through dipping deposition and calcination, the NiFe₂O₄ modified TiO₂ NRAs (NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs) was obtained. To analyze the phase and morphology structure of the NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs, SEM, TEM, XRD, Raman spectra, XPS, and UV-Vis spectrophotometer were used. The results showed that NiFe₂O₄ nanoparticles were uniformly deposited on the surface of rutile TiO₂ NRAs, which led to a red shift in absorption spectrum. Considering the photoelectric conversion performance, it is discovered that photocurrent of NiFe₂O₄/TiO₂ was greatly improved compared with that of bare TiO₂ under visible light irradiation. The photocurrent density of NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs was 12 times that of bare TiO₂ NRAs in the voltage-current curve, and 8 times that of bare TiO₂ NRAs in the current changes with time switch light. Under visible light irradiation, degradation rate of UDMH by NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs was about 3 times as much as that of bare TiO₂ NRAs. Furthermore, schematic of photocatalytic activity under visible light was explored.

Key words: TiO₂ NRAs; NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs; photoelectrochemical properties; photocatalysis

TiO₂ 因廉价、无毒、光化学稳定性好且光催化能力强在光催化领域备受关注^[1], 但其禁带宽度较大(3.0~3.2 eV), 仅能利用占太阳光不到 5% 的紫外光^[2], 太阳能利用率很低, 而且光照激发产生的电子-空穴对有 90% 以上会在小于 10 ns 的时间内复合, 导致其量子效率低^[3]。与诸如 CdS、PbS、MoS₂、CuO₂ 等窄带隙半导体复合成为拓展 TiO₂ 光谱吸收范围, 提高其量子效率的有效手段。镍铁氧体 NiFe₂O₄ 作为一种窄带隙半导体能充分利用可见光, 弥补 TiO₂ 太阳能利用率低的不足, 且二者能带匹配良好有利于电子-空穴分离, 但目前镍铁氧体改性的 TiO₂ 光电性能及光催化性能的研究报道尚少。此外, 一维 TiO₂ 纳米薄膜材料具有比表面积大^[4]、利于电子-空穴分离^[5-6]、易于回收再利用等优点, 因此有可能利用 NiFe₂O₄ 改性一维 TiO₂ 纳米棒阵列薄膜, 从而得到更好的光电性能和光催化效果。

高毒性的偏二甲胍(unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH)废水处理一直是困扰航天工业污染治理的难题, 传统处理方法虽能有效去除水中 UDMH^[7-8], 但需不断投加氧化剂, 加入的 Cu、Fe 离子还会对水体造成二次污染。空化法因不需添加氧化剂且无二次污染而受到关注, 然而水体气化的过程仍需消耗大量能量^[9]。近年来, 半导体光催化技术处理水中 UDMH 的研究逐步增多, 但普遍存在太阳能利用率低(主要利用的是紫外光)和催化剂投加量大等不足, 且多数报道是关于粉体催化剂的研究, 不利于回收再利用。基于此, 本研究探索可见光下利用薄膜光催化剂处理 UDMH 废水, 以期充分利用太阳能, 实现催化剂的回收再利用, 从而避免二次污染。

本研究利用水热法制备 TiO₂ 一维纳米棒阵列(nanorod arrays, NRAs)薄膜, 在此基础上浸渍沉积煅烧得到 NiFe₂O₄ 改性的 TiO₂, 探索简单易行成本较低的制备方法。在对 NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs 的光电转换性能进行研究的基础上, 首次将其应用于光催化降解 UDMH 废水, 并探讨了其光催化降解机理。

1 实验方法

1.1 NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs 的制备

将去离子水、浓盐酸(36.8%)和钛酸丁酯以 10:10:0.4 的比例混合均匀得水热反应前驱液, 再将前驱液倒入放有导电玻璃(FTO)的高压反应釜中, FTO 导电面朝下, 将反应釜放入温度已升高到 150℃ 的烘箱, 反应 5 h 后取出, 室温冷却, 样品用大量去离子水

漂洗, 室温下晾干备用。

按化学计量比 2:1 配制 Fe(NO₃)₃ 和 Ni(NO₃)₂ 混合液, 将 TiO₂ NRAs 薄膜浸渍在一定量上述混合液中 1 h, 后用去离子水浸渍 5 s 以去除未吸附的离子。得到的样品室温晾干后 500℃ 下煅烧 2 h, 升温 and 降温速率都是 5℃/min。

1.2 催化剂的表征

样品物相由 X 射线衍射仪(PANalytical)进行表征, 工作参数: Cu 靶, K_α 射线, 靶电压 40 kV, 靶电流 40 mA, 扫描范围 20°~80°; 微观形貌由扫描电子显微镜(VEGA II XMUINCN)和透射电子显微镜(Wasters 5510)获得; 样品结构信息通过拉曼光谱仪(inVia Reflex)得到, 采用 Ar+(532 nm)激光激发; 光谱吸收性能由紫外-可见光谱仪(UV1800, Shimadzu)进行表征; X 射线光电子能谱由 Thermo Fisher 公司的 ESCALAB 250Xi 采集, 用 C 1s 在 284.8 eV 的结合能峰校正。

1.3 光电性能和光催化性能测试

光电性能测试在三电极体系中进行, 包括工作电极、Ag/AgCl 参比电极和 Pt 对电极, 电解液是 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ 水溶液, 采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站进行测试。可见光(λ ≥ 420 nm)强度为 100 mW/cm² (CEL-HXF300 氙灯光源系统)。电化学阻抗谱(EIS)在无光照条件下测试, 初始电势 0.4 V, 交流电势振幅 5 mV, 频率范围 100 kHz 到 100 mHz。

将有效面积为 6 cm² 的 NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs 薄膜放入 15 mL、20 mg/L 的 UDMH 模拟废水中, 首先暗态吸附 30 min 以达到吸附脱附平衡, 可见光(λ ≥ 420 nm)强度 60 mW/cm², 每 30 min 取样测试, UDMH 浓度测试依照 GB18063-2000 进行。

2 结果与讨论

2.1 NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs 的物相分析

由图 1 可见, TiO₂ NRAs 和 NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs 的 XRD 图谱都在 2θ 为 36.078°、62.750°、69.010° 和 69.795° 出现衍射峰, 它们分别归属于金红石相 TiO₂ 的(101)、(002)、(301)和(112)晶面(PDF 21-1276), 其余衍射峰是 FTO 基底衍射峰, 说明水热法制备的 TiO₂ 为金红石型。NiFe₂O₄ 改性后的样品并没有出现相应的 NiFe₂O₄ 衍射峰, 可能是由于 NiFe₂O₄ 含量相对较少, 未达 XRD 检测仪器的检测限。此外, NiFe₂O₄ 改性后, TiO₂ NRAs 的(002)峰的相对强度减弱, 说明浸渍煅烧过程对 TiO₂ 的晶体择优取向有一定影响。

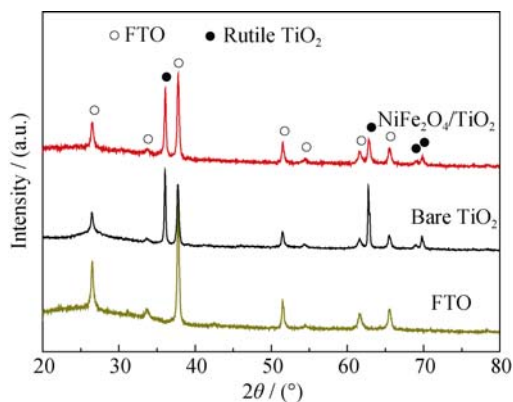
图1 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiO_2 NRAs and $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs on FTO substrates

显微拉曼分析能有效检测微量物质^[10], 并对其结构进行表征。对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 的拉曼光谱进行分析, 结果如图2所示, 位于 117 cm^{-1} 处的拉曼位移是仪器本身的 Ar^+ 激光所致^[11]。 TiO_2 在改性前和改性后都在 241.4 、 445.6 和 609.5 cm^{-1} 处出现金红石相 TiO_2 的拉曼位移^[12], 这与 XRD 表征证实存在金红石相 TiO_2 的结果一致, 但仍没有检测出属于 NiFe_2O_4 的拉曼位移。但对样品的 EDS 能谱分析(图3)表明样品中有 Ni 和 Fe 元素, 但二者含量

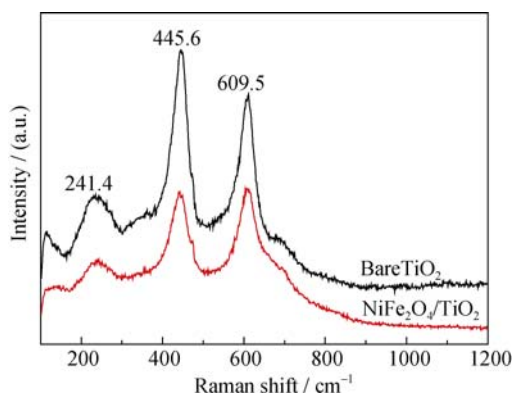
图2 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 和 TiO_2 NRAs 的拉曼图

Fig. 2 Raman spectra for bare TiO_2 NRAs and $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs

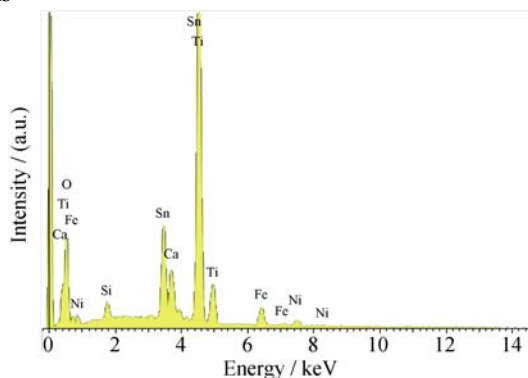
图3 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 的 EDS 谱图

Fig. 3 EDS pattern of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs

很少, 为判定 Ni、Fe 元素的存在状态, 本研究对样品进行了 XPS 测试。

由 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 的全谱图 4(a)可见, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 异质结中含有 Ti、O、Fe、Ni 和 C 这 5 种元素。对于 $\text{C}1\text{s}$ 峰的出现, 如图 4(f)所示, 一方面是由于 XPS 测试中不可避免的 C-C/C-H 的出现造成的^[13], 对应于 284.61 eV 处的峰; 另一方面是样品表面吸附了 CO_2 等而形成了 C-OH/C-O-C^[14-15], 对应于 286.23 eV 处的峰, 值得注意的是 288.44 eV 处的峰, 此峰可能是由于 C 掺杂入 TiO_2 晶格内引起的^[16], 据报道 C 掺杂可拓展 TiO_2 的光谱吸收范围至可见光区, 并且有利于吸附有机物质^[17-18], 从而提高 TiO_2 的光催化性能。图 4(b)中 458.52 eV 和 464.22 eV 分别对应于金红石相 TiO_2 的 $\text{Ti}2\text{p}3/2$ 和 $\text{Ti}2\text{p}1/2$ 电子结合能, 与 TiO_2 中 Ti^{4+} 相符^[19]。图 4(c)中 $\text{O}1\text{s}$ 电子结合能显示两种 O 存在, 电子结合能为 529.82 eV 的 O 对应于 TiO_2 和 NiFe_2O_4 中的晶格氧^[20-21], 电子结合能为 531.37 eV 处的峰对应于吸附氧, 主要以 -OH 缺陷形式存在^[22-23]。光催化剂表面的氧缺陷对于提高其光催化性能具有重要作用, -OH 能捕获空穴, 形成具有很高活性的 $\cdot\text{OH}$ ^[24]。图 4(d)中 $\text{Fe}2\text{p}3/2$ 和 $\text{Fe}2\text{p}1/2$ 的结合能表明 Fe 是以三价铁的形式存在^[25]。 $\text{Ni}2\text{p}$ 分别在电子结合能为 874.12 eV 和 855.72 eV 处产生相应的峰, 与之前报道的 Ni^{2+} 相符, 但是图 4(e)显示 $\text{Ni}2\text{p}1/2$ 的电子结合能峰强度很小, 说明 Ni 的含量较少, 与 EDS 能谱测试表明 Ni 含量较低的结果一致。由 XPS 分析可见, NiFe_2O_4 被成功沉积在 TiO_2 NRAs 上。

2.2 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 的形貌分析

样品的形貌如图5所示。生长的 TiO_2 纳米棒粗细均匀, 纳米棒的平均直径在 $60\sim120\text{ nm}$ 左右, 而棒顶端出现粗糙状态。图 5(a)中 TiO_2 NRAs 截面图显示 TiO_2 纳米棒长度约为 $2.2\text{ }\mu\text{m}$, 生成的纳米棒阵列均匀, 并且棒与棒之间分立有序, 定向生长性强, 这种垂直于基底定向生长模式利于载流子的传输。从图 5(b)中 NiFe_2O_4 改性后 TiO_2 NRAs 的形貌可见, 与纯 TiO_2 纳米棒相比, 改性后的纳米棒直径略显增加, 依然分布均匀, 说明浸渍沉积的 NiFe_2O_4 分布均匀, 其截面图显示, 棒的长度仍为 $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 长度并没有明显增加。

为进一步分析样品形貌, 对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 进行了 TEM 表征。由图 5(c)可见, 纳米棒的直径基本与 SEM 结果一致, NiFe_2O_4 纳米颗粒均匀地沉积在 TiO_2 NRAs 上, 颗粒尺寸大约为 5 nm 左右。由图 5(d)测量得到的晶格间距为 0.338 nm , 与

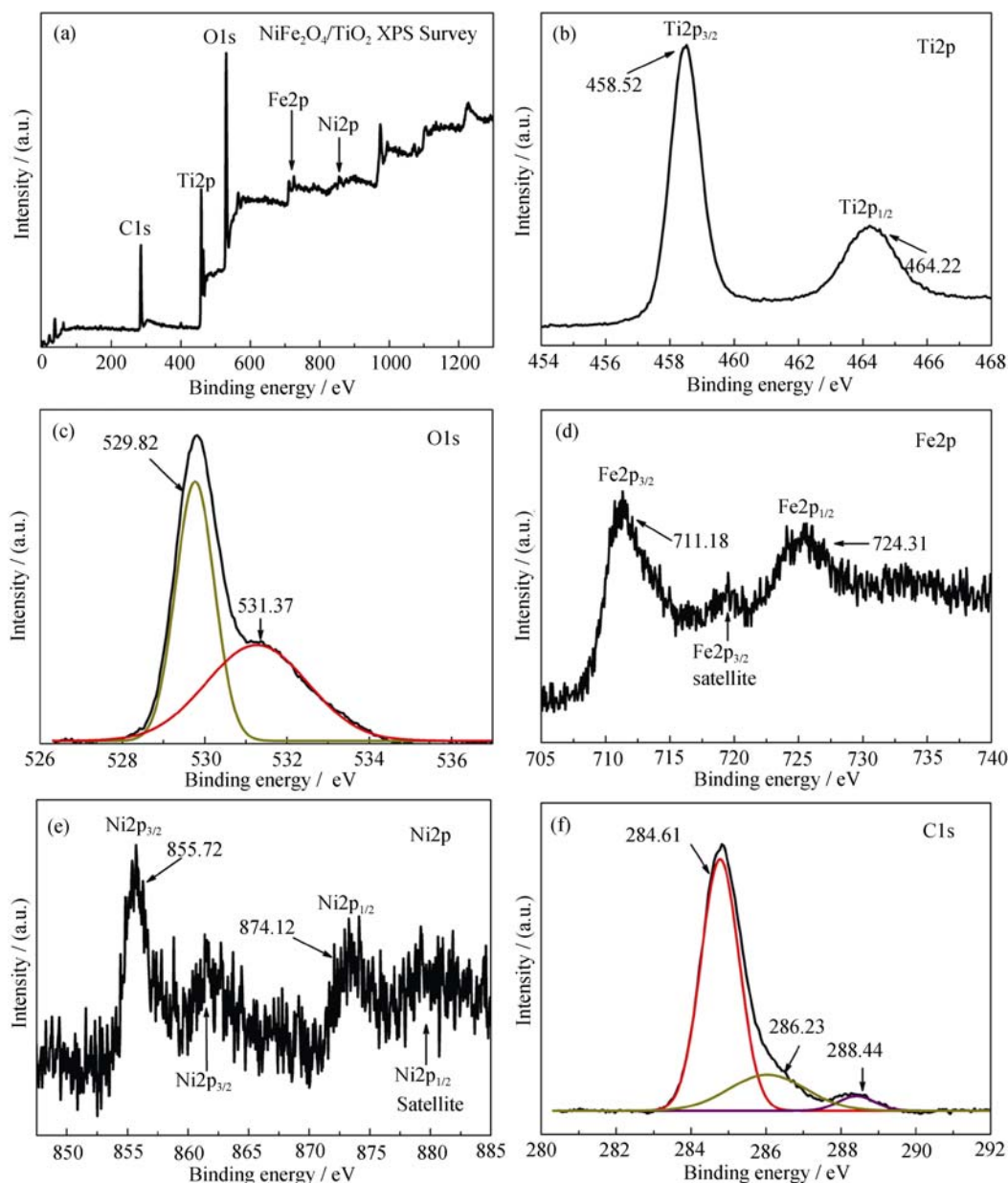
图 4 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{NRAs}$ 的 XPS 图谱

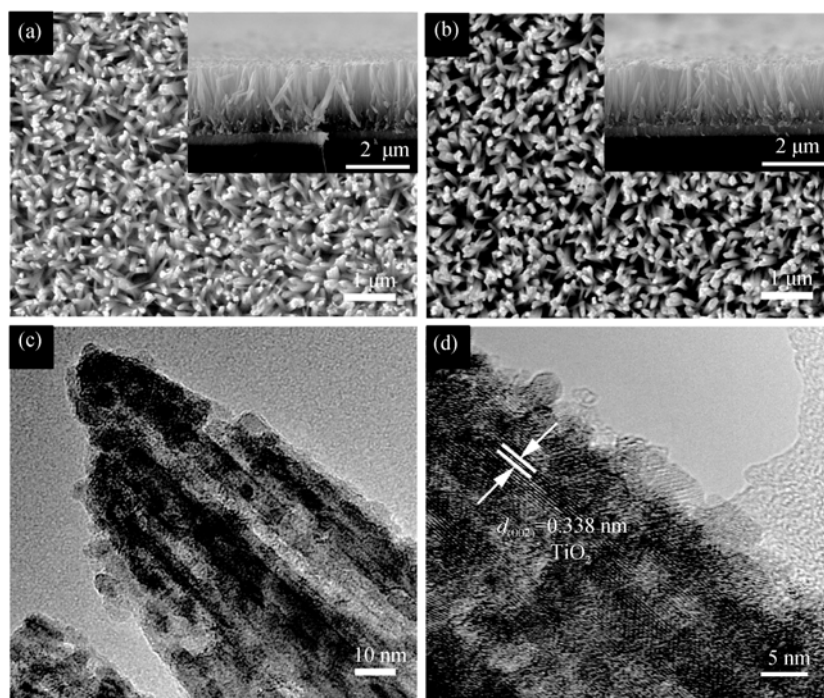
Fig. 4 (a) XPS survey spectrum of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ and its corresponding high-resolution XPS spectra of (b) Ti2p, (c) O1s; (d) Fe2p; (e) Ni2p; (f) C1s

金红石相 TiO_2 的(002)晶面对应, 这与 XRD 和拉曼表征结果相一致。

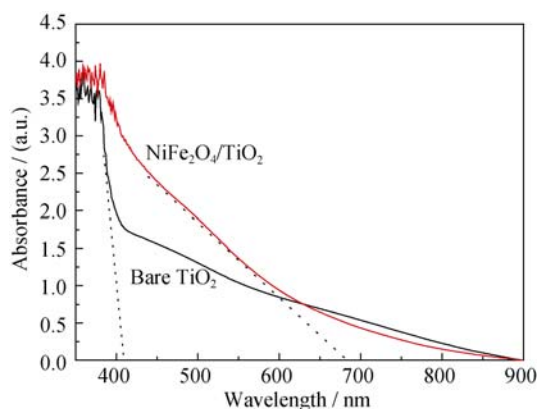
2.3 光电性能研究

TiO_2 NRAs 和 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 的紫外-可见光谱如图 6 所示。由图可见, TiO_2 NRAs 在改性前后在紫外光区具有较强的吸收, 这是 TiO_2 在紫外光谱区的本征吸收引起的。此外, 单纯的 TiO_2 NRAs 在可见光区也有光谱吸收, 原因可能是在水热反应过程或煅烧过程中杂质的引入^[26-29], 在 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 的 C1s 的 XPS 谱图分析中也有证实。此外, 有文献报道光照射入纳米棒阵列后产生的散射也可能导致其在紫外吸收光谱图中显示产生可见光区的吸

收^[30]。与纯 TiO_2 NRAs 相比, NiFe_2O_4 改性后的 TiO_2NRAs 在可见光区的吸光度显著增强, 这是因为 NiFe_2O_4 作为一种窄带隙半导体对可见光有较强吸收所致。半导体的禁带宽度(E_g)通过对紫外-可见吸收光谱中谱线直线部分做切线, 外延至吸光度为零处得到对应的波长, 再通过 $E_g = 1240/\lambda$ 计算得到^[31]。由图 6 可见, TiO_2 NRAs 吸收线的切线与纵轴交点在 410 nm 左右, 计算得其 E_g 约为 3.02 eV, 而 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 的 E_g 约为 1.84 eV, 改性后得到的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 展现了较小的禁带宽度。由此可见, NiFe_2O_4 改性使 TiO_2 NRAs 光谱吸收产生红移。

图5 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 的形貌和结构Fig. 5 Morphology and structure of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs

SEM images of (a) TiO_2 NRAs and (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs, with insets of their corresponding image on cross section; (c) TEM and (d) HRTEM images of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs

图6 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 的紫外-可见吸收光谱图Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs

为评价 NiFe_2O_4 改性对 TiO_2 NRAs 光电转换性能的影响, 对样品进行了光电流测试(无光照情况下, 所有样品的光电流密度几乎为零, 数据没在本文列出)。由图 7(a)可见, 可见光照射下, NiFe_2O_4 改性后的 TiO_2 NRAs 随外加电压的增大, 其光电流密度增加幅度较大, 外加偏压为 0.4 V 时光电流密度可达 $6.134 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 几乎是纯 TiO_2 NRAs 在相同条件下光电流密度的 12 倍。此外, NiFe_2O_4 改性后的 TiO_2 NRAs 开路电位变得更负(开路电位为图 7(a)中电流密度是 0 处的电位)。开路电位越负代表着载流子分离效率越高^[32-35], 这恰与 NiFe_2O_4 改性后 TiO_2 光电流密度比纯 TiO_2 光电流密度增大的趋

势相符。由图 7(b)可见, TiO_2 NRAs 和 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 对开关灯响应迅速, 光照射后光电流迅速增大并趋于稳定, 此时 NiFe_2O_4 改性的 TiO_2 NRAs 的光电流密度约是纯 TiO_2 NRAs 光电流密度的 8 倍, NiFe_2O_4 改性使得 TiO_2 NRAs 的光电流密度显著增加。综上可见, NiFe_2O_4 改性的 TiO_2 NRAs 激发后具有更高的电子-空穴分离效率, 光电流密度得到了显著提高, 而更高的光电转换性能意味着更好的光催化性能^[36]。

为进一步研究载流子的分离和传递效率^[37], 对样品进行了电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试, 结果如图 8 所示。从图中可见, NiFe_2O_4 改性后的 TiO_2 NRAs 的 EIS 图谱中半圆比单纯 TiO_2 NRAs 的半圆小的多, 通常认为 EIS 图中半圆越小, 载流子的分离效率更好、传递速率更快^[22, 38-39]。由此可见, NiFe_2O_4 改性后样品的电子-空穴分离效率更高, 且载流子传递速率更快。相应的等效电路通过 Zsimpwin 软件进行分析, R_s 代表溶液电阻, R_1 代表载流子传递电阻, CPE 为电解液与电极表面之间存在的常相位角元件。通过软件计算得单纯 TiO_2 NRAs 的 R_1 为 $4.222 \times 10^5 \Omega$, 而 NiFe_2O_4 改性后 TiO_2 NRAs 的 R_1 为 $9.489 \times 10^4 \Omega$, 进一步证明 NiFe_2O_4 改性后得到的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs 复合物载流子传递电阻变小, 从而有利于载流子传递, 促进电子-空穴有效分离, 延长电子寿命, 使 NiFe_2O_4 改

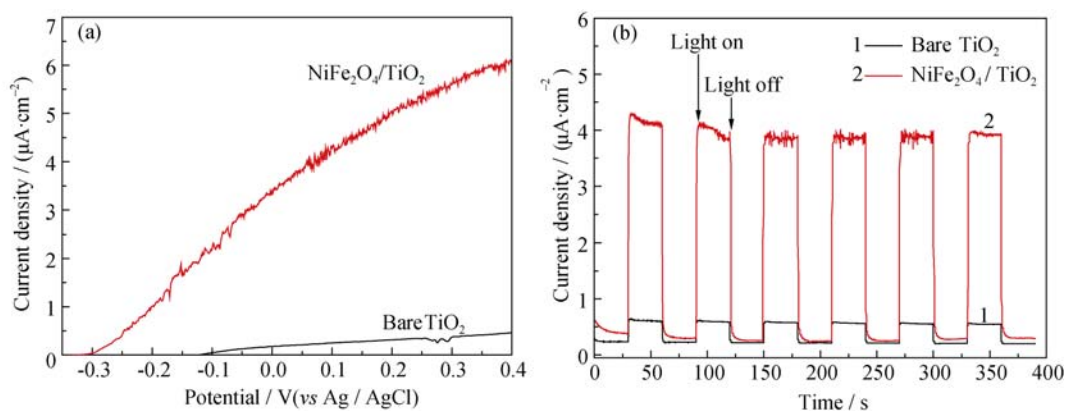
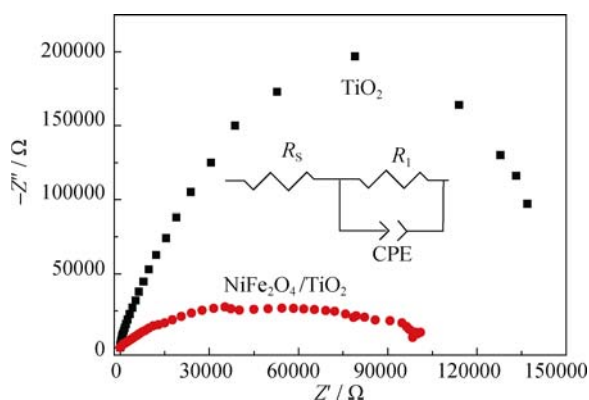


图 7 (a)电压-电流曲线和(b)电流随开关灯变化曲线

Fig. 7 (a) I-V characteristics of NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs and (b) current versus time measurements of NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs under 0 V versus Ag/AgCl bias图 8 NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs 的 EIS 曲线, 图内为相应的等效电路图Fig. 8 Nyquist plots of the EIS spectra of NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs, with the inset showing the equivalent circuit model

性后的 TiO₂ NRAs 光电转换性能显著提高。

3 光催化降解 UDMH 及其反应原理

图 9 为可见光下 UDMH 的降解曲线。不加催化剂时, 可见光照射 180 min 后 UDMH 降解率不到 2%, 说明单纯可见光照射对 UDMH 的降解能力较弱。加入 TiO₂ NRAs 后, 同样条件下其降解率仅为 7.86%, 而 NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs 则能使 UDMH 降解率提高至 22.06%, 其降解率是单纯 TiO₂ 光催化降解效率的 3 倍左右。现有的关于光催化降解 UDMH 的报道大多光照强度大, 催化剂投加量较高(多达 0.1 g/L 或更高), 本研究仅用可见光($\lambda \geq 420$ nm, 强度不到 0.4 个太阳光照射强度), 催化剂投加量约为 0.04 g/L(纳米 TiO₂ 的堆积密度是 0.2~0.5 g/cm³)。可见, 本研究对 UDMH 废水处理实现了降低能耗、减少催化剂用量的目的。由 NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs 对 UDMH 降解曲

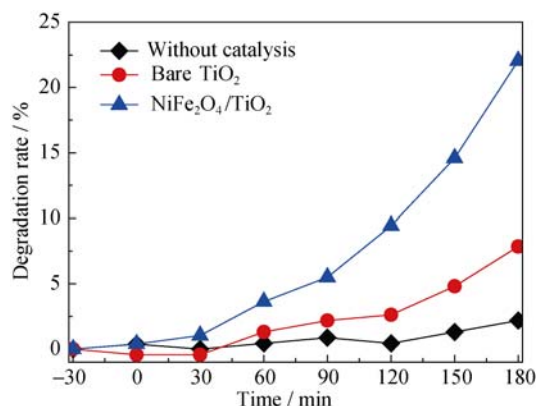


图 9 可见光下 UDMH 降解曲线

Fig. 9 Photodegradation of UDMH under visible light

线的变化趋势可以预见, 延长光照时间, UDMH 的降解率还会进一步提高。

可见光照射下, 带隙较窄的 NiFe₂O₄ 被激发产生电子-空穴对, 由于 NiFe₂O₄ 导带边缘电势比 TiO₂ 的导带边缘电势更负, 因此电子由 NiFe₂O₄ 导带迁移至 TiO₂ 导带, 使电子-空穴有效分离。聚积在 NiFe₂O₄ 价带上的空穴进一步与 H₂O 作用生成 ·OH, ·OH 与 UDMH 反应后实现对 UDMH 的降解, 其原理如图 10 所示。

4 结论

在水热法制备的 TiO₂ NRAs 上, 通过浸渍沉积均匀负载了 NiFe₂O₄ 纳米颗粒。NiFe₂O₄ 改性后得到的 NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs 吸收光谱产生红移, 光电转换性能研究发现可见光下的光电流响应明显提高, 在电压-电流曲线和电流随时间开关灯变化中, NiFe₂O₄/TiO₂ NRAs 的光电流密度分别是纯 TiO₂ 的 12 倍和

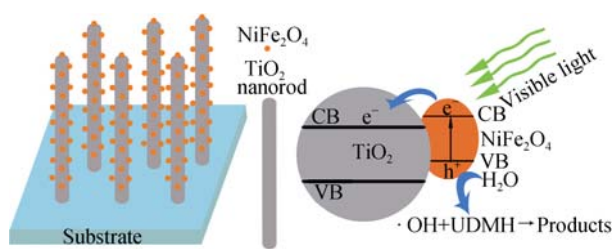


图10 可见光照射下光催化反应原理图

Fig. 10 Schematic of photocatalytic reaction under visible light

8倍。在催化剂投加量少(约为0.04 g/L)、可见光照射强度较低(60 mW/cm^2)的条件下, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ NRAs对偏二甲肼废水降解180 min后降解率可达22.06%,且从降解曲线的趋势可预测继续延长光照时间,降解率还会进一步提高。研究表明: NiFe_2O_4 改性可成为提高 TiO_2 NRAs光电转换性能的有效途径,为实现低能耗、无二次污染处理偏二甲肼废水提供了可能。

参考文献:

- [1] CHEN B, ZHAO N Q, GUO L, *et al.* Facile synthesis of 3D few-layered MoS_2 coated TiO_2 nanosheet core-shell nanostructures for stable and high-performance lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2015, **7**: 12895–12905.
- [2] BHIRUD A P, SATHAYE S D, WAICHAL R P, *et al.* In-situ preparation of N-TiO₂/graphene nanocomposite and its enhanced photocatalytic hydrogen production by H₂S splitting under solar light. *Nanoscale*, 2015, **7**: 5023–5034.
- [3] HERNANDEZ-ALONSO M D, FRESNO F, SUAREZ S, *et al.* Development of alternative photocatalysts to TiO₂: challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2**: 1231–1257.
- [4] ZHOU H L, QU Y Q, ZEID T, *et al.* Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures. *Energy Environ Sci*, 2012, **5**(5): 6732–6743.
- [5] WALTER M G, WARREN E L, MCKONE J R, *et al.* Solar water splitting cells. *Chem. Rev.* 2010, **110**: 6446–6473.
- [6] LIU M, SNAPP N, PARK H. Water photolysis with a cross-linked titanium dioxide nanowire anode. *Chem. Sci.*, 2011, **2**: 80–87.
- [7] PESTUNOVA O P, ELIZAROVA G L, KERZHENTSEV M A, *et al.* Detoxication of water containing 1,1-dimethylhydrazine by catalytic oxidation with dioxygen and hydrogen peroxide over Cu- and Fe-containing catalysts. *Catal. Today*, 2002, **75**: 219–225.
- [8] MITCH W A, SHARP J O, TRUSSELL R R, *et al.* N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review. *Environmental Engineering Science*, 2003, **20**(5): 389–404.
- [9] ANGAJI M T, GHIAEE R. Cavitation decontamination of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, **49**: 142–147.
- [10] 朱永法. 纳米材料的表征与测试技术. 北京: 化学工业出版社, 2006: 190–191.
- [11] ROBERT T D, LAUDE L D, GESKIN V M, *et al.* Micro-Raman spectroscopy study of surface transformations induced by excimer laser irradiation of TiO₂. *Thin Solid Films*, 2003, **440**(1): 268–277.
- [12] MA H L, YANG J Y, DAI Y, *et al.* Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femto-second laser. *Applied Surface Science*, 2007, **253**: 7497–7500.
- [13] BAI H W, LIU Z Y, SUN D D L. Hierarchical ZnO/Cu "corn-like" materials with high photodegradation and antibacterial capability under visible light. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**(13): 6205–6210.
- [14] LI Y Z, HWANG D S, LEE N H, *et al.* Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst. *Chemical Physics Letters*, 2005, **404**(1): 25–29.
- [15] REN W J, AI Z H, JIA F L, *et al.* Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂. *Applied Catalysis B Environmental*, 2007, **69**: 138–144.
- [16] XIAO Q, OUYANG L L. Photocatalytic activity and hydroxyl radical formation of carbon-doped TiO₂ nanocrystalline: effect of calcination temperature. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **148**(s 2/3): 248–253.
- [17] XU P, XU T, LU J, *et al.* Visible-light-driven photocatalytic S- and C- codoped meso/nanoporous TiO₂. *Energy Environ. Sci.* 2010, **3**(8): 1128–1134.
- [18] YUN H J, LEE H, JOO J B, *et al.* Facile preparation of high performance visible light sensitive photo-catalysts. *Applied Catalysis B Environmental*, 2010, **94**(s 3/4): 241–247.
- [19] WANG S A, XU J M, DING H L, *et al.* Facile synthesis of nitrogen self-doped rutile TiO₂ nanorods. *Crystengcomm*, 2012, **14**(22): 7672–7679.
- [20] JI H Y, JING X C, XU Y G, *et al.* Magnetic g-C₃N₄/NiFe₂O₄ hybrids with enhanced photocatalytic activity. *RSC Advances*, 2015, **5**(71): 57960–57967.
- [21] CHEN Y L, TAO Q, FU W Y, *et al.* Enhanced photoelectric performance of PbS/CdS quantum dot co-sensitized solar cells via hydrogenated TiO₂ nanorod arrays. *Chemical Communications*, 2014, **50**(67): 9509–9512.
- [22] XIAO F X, HUANG S F, TAO H B, *et al.* Spatially branched hierarchical ZnO nanorod-TiO₂ nanotube array heterostructures for versatile photocatalytic and photoelectrocatalytic applications: towards intimate integration of 1D-1D hybrid nanostructures. *Nanoscale*, 2014, **6**(24): 14950–14961.

- [23] CHENG X W, YU X J, XING Z P. Characterization and mechanism analysis of N doped TiO₂ with visible light response and its enhanced visible activity. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(7): 3244–3248.
- [24] SHANG S Q, JIAO X L, CHEN D R. Template-free fabrication of TiO₂ hollow spheres and their photocatalytic properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **4**(2): 860–865.
- [25] Fu M, JIAO Q Z, ZHAO Y. Preparation of NiFe₂O₄ nanorod-graphene composites via an ionic liquid assisted one-step hydrothermal approach and their microwave absorbing properties. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(18): 5577–5586.
- [26] SATO S, NAKAMURA R, ABE S. Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts by wet-method N doping. *Applied Catalysis A General*, 2005, **284**: 131–137.
- [27] RHEE C H, LEE J S, CHUNG S H. Synthesis of nitrogen-doped titanium oxide nanostructures via a surfactant-free hydrothermal route. *Journal of Materials Research*, 2005, **20**(11): 3011–3020.
- [28] HUANG L H, SUN C, LIU Y L. Pt/N-codoped TiO₂ nanotubes and its photocatalytic activity under visible light. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(17): 7029–7035.
- [29] GUO W, SHEN Y H, BOSCHLOO G, *et al.* Influence of nitrogen dopants on N-doped TiO₂ electrodes and their applications in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(12): 4611–4617.
- [30] LI G S, WU L, LI F, *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants via a CdS quantum dots enhanced TiO₂ nanotube array electrode under visible light irradiation. *Nanoscale*, 2013, **5**(5): 2118–2125.
- [31] YANG Y C, LIU Y, WEI J H, *et al.* Electrospun nanofibers of p-type BiFeO₃/n-type TiO₂ heterojunctions with enhanced visible-light photocatalytic activity. *RSC Adv.*, 2014, **4**: 31941–31947.
- [32] BAKER D R, KAMAT P V. Photosensitization of TiO₂ nanostructures with CdS quantum dots: particulate *versus* tubular support architectures. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(5): 805–811.
- [33] SUBRAMANIAN V, WOLF E E, KAMAT P V. Green emission to probe photoinduced charging events in ZnO-Au nanoparticles. Charge distribution and Fermi-level equilibration. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(30): 7479–7485.
- [34] JAKOB M, LEVANON H, KAMAT P V. Charge distribution between UV-irradiated TiO₂ and gold nanoparticles: determination of shift in the Fermi level. *Nano Letters*, 2003, **3**(3): 353–358.
- [35] WOOD A, GIERSIG M, MULVANEY P. Fermi level equilibration in quantum dot-metal nanojunctions. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**(37): 8810–8815.
- [36] XIE Z, LIU X X, WANG W P, *et al.* Enhanced photoelectrochemical properties of TiO₂ nanorod arrays decorated with CdS nanoparticles. *Science & Technology of Advanced Materials*, 2014, **15**(5): 1–10.
- [37] LI N, LIU G, ZHEN C, *et al.* Battery performance and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO₂ nanospheres/Graphene composites by template-free self-assembly. *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**(9): 1717–1722.
- [38] PAN X, ZHAO Y, LIU S, *et al.* Comparing graphene-TiO₂ nanowire and graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(8): 3944–3950.
- [39] 王永龄. 功能陶瓷性能与应用. 北京: 科学出版社, 2003.