

功能材料

高可见光活性 TiO₂-BiOI 的制备及其光催化性能

黄凤萍^{1,2}, 崔梦丽^{1,2}, 郭宇煜^{1,2}, 辛萌^{1,2},
刘博学^{1,2}, 周鑫敏^{1,2}, 丁力³

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 咸阳陶瓷研究设计有限公司, 陕西 咸阳 712000)

摘要: 以钛酸丁酯、亚氨基二乙醇、碘化钾和五水合硝酸铋为原料, 通过溶剂热法将 TiO₂ 均匀地负载到 BiOI 花状微球上, 制备了 TiO₂-BiOI 复合光催化剂。通过 XRD、XPS、SEM、TEM 和 UV-Vis-DRS 对样品进行了表征。以甲基橙为目标降解物, 测定了 TiO₂-BiOI 复合光催化剂在可见光下的光催化性能。结果表明, 纳米 TiO₂ 的加入为复合光催化剂比表面积的增加作出了贡献, TiO₂ 与 BiOI 之间形成的异质结结构可以促进光生电子和空穴分离, 从而达到提高复合光催化剂光催化性能的目的。 $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi})=0.4 : 1.0$ 的 TiO₂-BiOI 复合光催化剂表现出最佳的光催化降解性能, 可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 照射 60 min, 其对甲基橙的降解率达到 95%, 远高于纯的 TiO₂ 和 BiOI 光催化剂。

关键词: 溶剂热法; 二氧化钛; 碘氧化铋; 可见光; 功能材料

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2019) 02-0231-06

Preparation and Photocatalytic Performance of TiO₂-BiOI Photocatalyst with High Visible-light Activity

HUANG Feng-ping^{1,2}, CUI Meng-li^{1,2}, GUO Yu-yu^{1,2}, XIN Meng^{1,2},
LIU Bo-xue^{1,2}, ZHOU Xin-min^{1,2}, Ding Li³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Xianyang Research & Design Institute of Ceramics, Xianyang 712000, Shaanxi, China)

Abstract: TiO₂-BiOI photocatalysts were prepared by solvothermal method using butyl titanate, diethanolamine, potassium iodide and bismuth nitrate pentahydrate as raw materials, in which TiO₂ nanoparticles were loaded on BiOI flower microspheres. The obtained samples were characterized by XRD, XPS, SEM, TEM and UV-Vis-DRS spectrophotometer. The photocatalytic activity of TiO₂/BiOI composite for the degradation of methyl orange (MO) was studied under visible light. The results showed that the addition of nano TiO₂ contributed to the increase of specific surface area of composite. The heterogeneous structure formed between TiO₂ and BiOI could promote the separation of photogenerated electrons and holes, which improved the photocatalytic performance of composite photocatalyst. It was found that when the molar ratio of Ti:Bi was 0.4:1.0, the sample had the highest photocatalytic activity for the degradation of MO under visible light ($\lambda > 420 \text{ nm}$) irradiation for 60 min, and the degradation rate was 95%. The as-prepared TiO₂-BiOI composite exhibited higher performance than the pure TiO₂ and BiOI towards photocatalytic degradation of MO.

Key words: solvothermal method; titanium dioxide; bismuth oxyiodide; visible light; functional materials

Foundation item: "13th Five-Year" of National Key Research and Development Plan of China (2016YFC0700904)

收稿日期: 2018-03-02; 定用日期: 2018-10-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180137

基金项目: "十三五"国家重点研发计划 (2016YFC0700904)

作者简介: 黄凤萍 (1967—), 女, 博士, 副教授, E-mail: huangfp168@163.com。

卤氧化铋 (BiOX, X=Cl、Br、I) 是一类新型 *p* 型半导体 (空穴导电为主的半导体) 光催化剂, [Bi₂O₂]²⁺ 与卤素离子(X)交叉排列成层状结构, 其独特的层状结构之间可以产生强的内电场作用, 有助于光生电子-空穴分离, 提高光催化剂的光催化性能^[1-2]。随着 X 相对分子质量的增大, BiOX 光催化剂的光吸收能力随之增大, 禁带宽度变窄。BiOI 的禁带宽度在 1.7~1.9 eV^[3], 但是, BiOI 在可见光下的光催化性能往往不是很高, 这是由于其内部有着强的内电场作用帮助光生电子-空穴分离, 但是由于其禁带宽度过窄, 光生电子-空穴迁移路程过短, 往往一经激发便会发生复合。为此, 研究人员尝试过多种物质来对 BiOI 进行复合改性, 制得多种复合光催化剂, 以期提高其光催化性能, 例如: MoS₂/BiOI^[4]、Fe₂O₃/BiOI^[5]、Bi₂O₃/BiOI^[6]、Fe₃O₄/BiOI^[7]、Bi₂WO₆/BiOI^[8]、WO₃/BiOI^[9]、BiPO₄/BiOI^[10]。

TiO₂ 是一种被广泛研究的 *n* 型半导体 (电子导电为主的半导体), 由于其具有无毒、廉价、物理化学性质稳定等特点受到越来越多科学领域的青睐^[11-13]。但由于其禁带宽度过大 (3.0~3.2 eV), 在可见光区吸收能力太弱, 导致其基本没有可见光光催化性能^[14-15]。已有研究表明, 构筑 *p-n* 异质结结构可以促使光生电子-空穴有效分离, 从而提高光催化剂的光催化性能, 例如: BiOI/Bi₂MoO₆^[16]、BiOI/BiVO₄^[17]、Bi₂S₃/TiO₂^[18]、Fe₂O₃/TiO₂^[19]、BiVO₄/MoS₂^[20]、CuO/ZnO^[21]。

目前, 国内外所制备的 TiO₂ 掺杂 BiOI 光催化剂的光催化活性有待进一步提高, 并且对其机理缺乏深入探究。本文以钛酸丁酯、亚氨基二乙醇、碘化钾和五水合硝酸铋为原料, 制备了具有高可见光催化性能的 TiO₂-BiOI 光催化剂, 研究了二者之间的异质结结构, 并对其最终降解产物进行了考察。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸丁酯、亚氨基二乙醇, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇、KI, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 五水合硝酸铋 [Bi(NO₃)₃·5H₂O]、乙二醇, AR, 天津市福晨化学试剂有限公司; 去离子水, 自制。

1.2 制备

参照文献[22]的方法制备 TiO₂。称取 0.97 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶于 20 mL 乙二醇中得到溶液 A, 0.33 g KI 溶于 20 mL 乙二醇中得到溶液 B。将溶液 B 逐滴加入溶液 A, 剧烈搅拌 30 min 后, 再将上述所制备的粉末状 TiO₂ 缓慢加入到其中(Ti/Bi 物质的量比分别为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0), 分别记为

样品 TB-0、TB-20、TB-40、TB-60、TB-80、TB-100, 添加后继续剧烈搅拌 30 min。然后置于 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 160 °C 反应 6 h。自然冷却至室温, 用无水乙醇和蒸馏水分别清洗 3 次, 干燥 12 h, 制得 TiO₂-BiOI。

1.3 表征

采用 X 射线衍射仪 (日本, Rigaku, D/max-2200/PC) 对样品进行 XRD 表征, Cu 靶 λ=0.15418 nm, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 测量角度为 10°~70°; 采用扫描电子显微镜 (日本, Hitachi, S-4800 型) 对样品进行 SEM 表征, 电流为 1.0×10⁻⁸ V, 加速电压为 3 kV; 采用紫外-可见-近红外分光光度计 (美国, Agilent, Carry 5000 型) 对样品进行 UV-Vis-DRS 表征, 测试波长范围为 200~800 nm; 采用总有机碳测定仪 (美国, HACH, Liqui TOC II 型) 对水中的有机碳进行测试。

1.4 光催化性能测试

配制 10 mg/L 甲基橙 (MO) 溶液, 取 30 mL 甲基橙溶液置于石英反应器中, 加入 30 mg 制备的光催化剂, 暗室中超声分散 60 min, 达到吸附-脱附平衡。500 W 氙灯下 (带 420 nm 滤光片), 每隔 15 min 取 3 mL 悬浮液, 离心后取清液测定甲基橙浓度。按下式计算甲基橙降解率。

$$\text{降解率}/\%=(1-\rho/\rho_0)\times 100 \quad (1)$$

式中: ρ₀ 为初始甲基橙溶液质量浓度, mg/L; ρ 为辐照后甲基橙溶液质量浓度, mg/L。

在可见光相同的条件下, 取光催化反应离心后的甲基橙溶液, 用总有机碳测定仪测定反应后上清液中的 TOC (总有机碳) 浓度。TOC 去除率 (E) 用式 (2) 进行计算。

$$E/\%=(1-\rho_t/\rho_0)\times 100 \quad (2)$$

式中: E 为溶液中 TOC 的去除率, %; ρ₀ 为吸附-脱附平衡时 TOC 的质量浓度, mg/L; ρ_t 为吸附经过 t 时的 TOC 质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 表征

TiO₂-BiOI 光催化剂的 XRD 谱图见图 1。由图 1 可知, 各样品均有较强的衍射峰, 表明结晶度良好。在 2θ=29.7°、31.9°、45.8°、55.4° 处均出现了四方晶相 BiOI 的特征衍射峰^[2]。随着 Ti/Bi 物质的量比逐渐增大, 锐钛矿晶相 TiO₂ 在 2θ=25.4° 处特征衍射峰逐渐增强。在 XRD 图中没有其他杂质峰出现, 说明样品纯度较高。另外, 随着 Ti/Bi 物质的量比的增加, BiOI 和 TiO₂ 的吸收峰强度均逐渐增强。此外, 在 Ti/Bi 物质的量比较小时, 几乎观察

不到 TiO₂ 的锐钛矿相, 可能是少量的 TiO₂ 被 BiOI 纳米片覆盖所致。

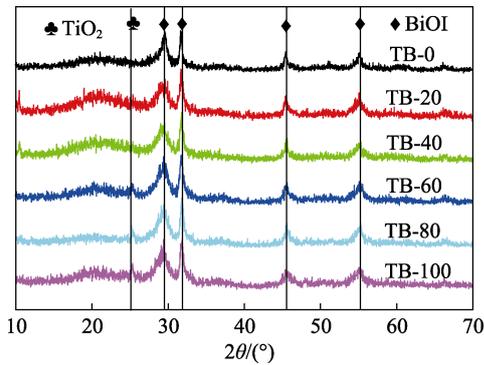


图 1 不同 Ti/Bi 物质的量比下 TiO₂-BiOI 的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of samples at different $n(\text{Ti})/n(\text{Bi})$

TB-40 的 XPS 图见图 2。图 2a 在结合能为 618.5 和 628.9 eV 处出现的峰分别归属于 BiOI 中的 I 3d_{5/2} 和 I 3d_{3/2}; O 1s 谱图 (图 2b) 可以拟合为两个峰, 529.5 和 527.7 eV 处的峰分别归属于 TiO₂ 中的 Ti—O 和 BiOI 中的 Bi—O; 图 2c 中, 162.3(Bi 4f_{5/2}) 和 157.1 eV(Bi 4f_{7/2}) 处的峰分别归属于 BiOI 中 Bi 4f_{5/2} 和 Bi 4f_{7/2}, 表明异质结构中 Bi 的形式为 Bi³⁺; 图 2d 中, 462.8 和 456.5 eV 处出现的峰都归属于 TiO₂ 中的 Ti—O。由此可知, 样品组成为 BiOI 和 TiO₂。

TiO₂-BiOI 的 SEM 图见图 3。由图 3a 可知, 样品微观形貌为花状微球。由图 3b 看到, BiOI 的花状微球结构并未发生变化, 花状微球表面

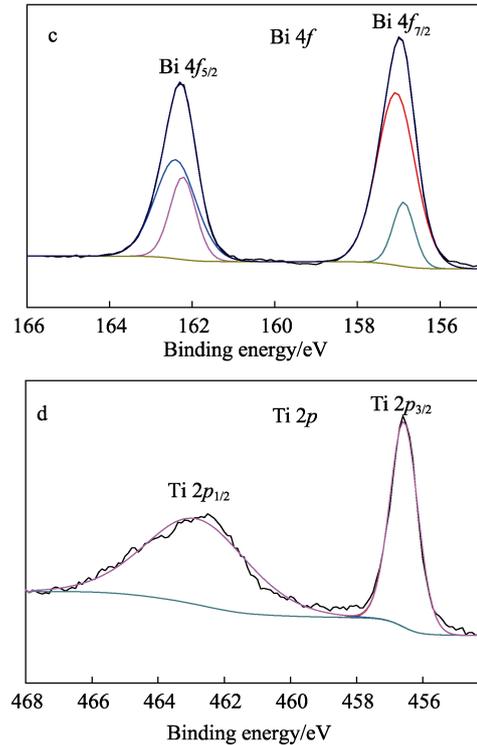
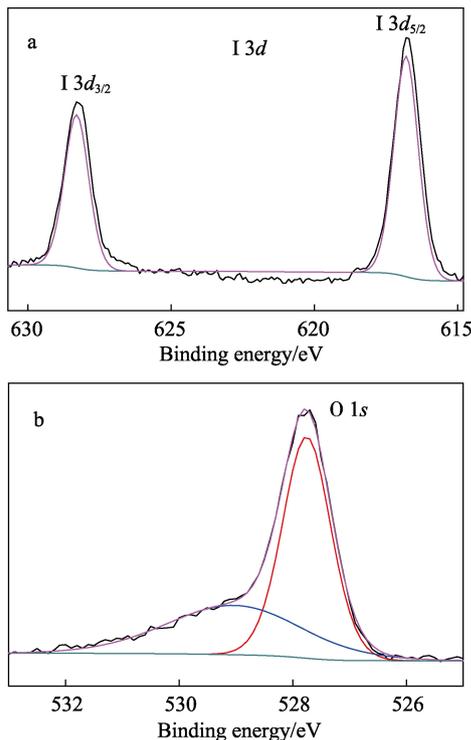


图 2 TB-40 的 XPS 图
Fig. 2 XPS spectra of TB-40 sample

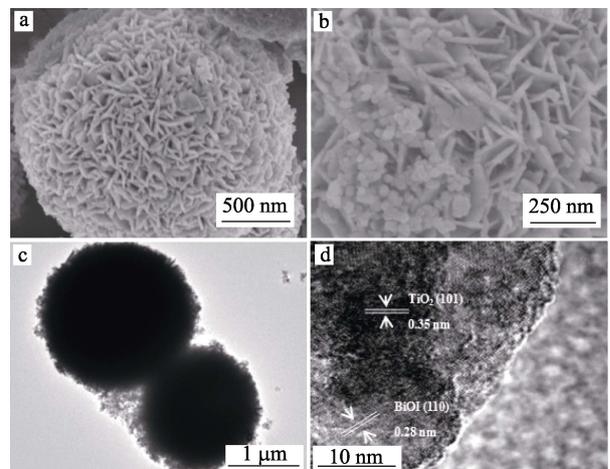


图 3 TB-0 (a) 和 TB-40 (b) 的扫描电镜图; TB-40 的透射电镜图 (c) 和高分辨透射电镜图 (d)
Fig. 3 SEM images (a) TB-0, (b) TB-40, TEM (c) and HRTEM (d) images of TB-40

负载有小颗粒。由 TB-40 的 TEM 照片 (图 3c) 可以看到, 样品具有完整的球状结构。TB-40 的 HRTEM 照片 (图 3d) 中, 晶格间距 0.28 nm 归属于 BiOI(110) 晶面, 晶格间距 0.35 nm 归属于 TiO₂(101) 晶面, 并且在 BiOI 与 TiO₂ 间存在过渡区域, 证明 BiOI 与 TiO₂ 之间形成了 *p-n* 异质结构。

对样品 TB-0 和 TB-40 进行 EDS 表征, 结果见图 4。由图 4 可知, TB-0 主要由 Bi、O、I 元素组成 (图 4a), TB-40 主要由 Bi、O、I、Ti 元素组成 (图

4b), 通过元素分析可以进一步说明 TiO_2 已经负载到了 BiOI 表面。

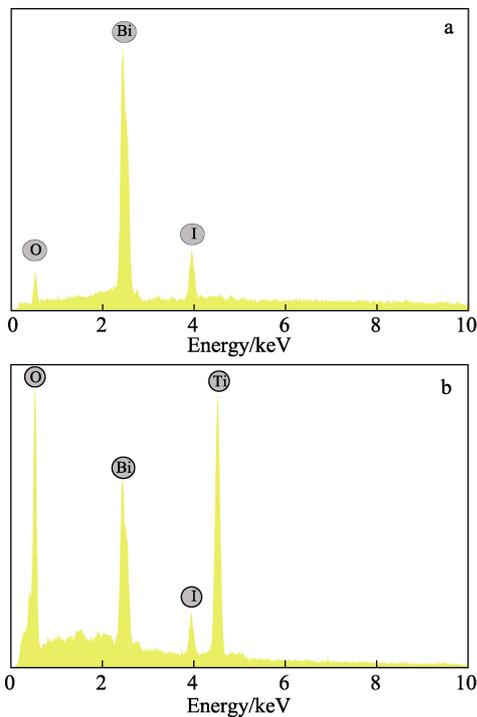


图 4 TB-0 (a) 和 TB-40 (b) 的 EDS 能谱图
Fig. 4 EDS spectra of (a) TB-0 and (b) TB-40

TB-0 与 TB-40 的 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布见图 5。由图 5a 可知, TB-0 与 TB-40 均为典

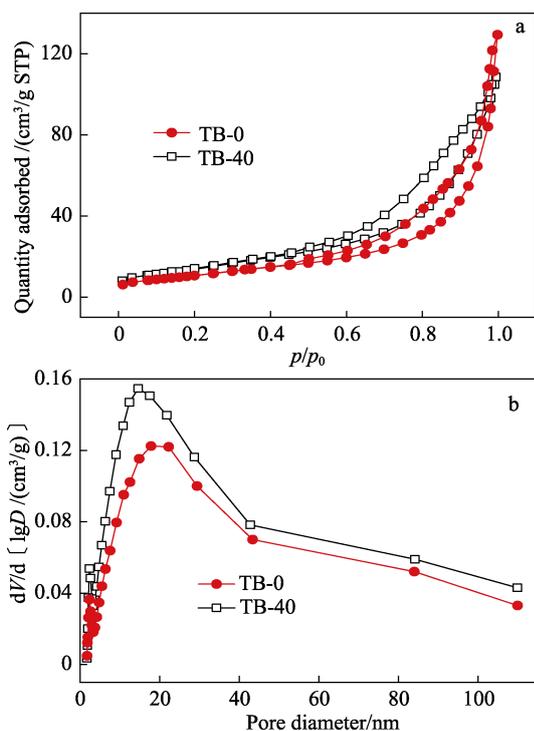


图 5 样品 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布图 (b)
Fig. 5 (a) N_2 gas adsorption and desorption isotherms of samples and (b) their pore-size distributions

型的 IV 型曲线, 且在 $p/p_0=0.5\sim 1.0$ 存在一个明显的 H3 型滞后环, 说明其具有狭缝状孔结构。经计算可知, TB-0 与 TB-40 比表面积分别为 $39.534 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $51.340 \text{ m}^2/\text{g}$, 复合后比表面积获得提升是由于 TiO_2 具有较大的比表面积所致。由图 5b 可知, 样品孔径分布范围为 $10\sim 40 \text{ nm}$ 。

TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-BiOI}$ 的 UV-Vis-DRS 谱图见图 6a, 为了探究不同 Ti/Bi 物质的量比下 $\text{TiO}_2\text{-BiOI}$ 的禁带宽度, 做了 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-BiOI}$ 的带隙能图, 分别见图 6b、c。由图 6a 可知, TiO_2 在可见光区基本没有吸收, 而 $\text{TiO}_2\text{-BiOI}$ 在 $400\sim 600 \text{ nm}$ 的可见光区均有较强的吸收, 吸收边缘约为 650 nm 。据公式 $ah\nu=A(h\nu-E_g)^{n/2}$ (α 为吸收系数; ν 为光子频率; E_g 为禁带宽度; A 为常数; h 普朗克常数; n 为常数) 可以计算禁带宽度。 n 取决于半导体材料自身性质, 对于直隙半导体 $n=1$, 间接半导体 $n=4$ 。对于 TiO_2 和

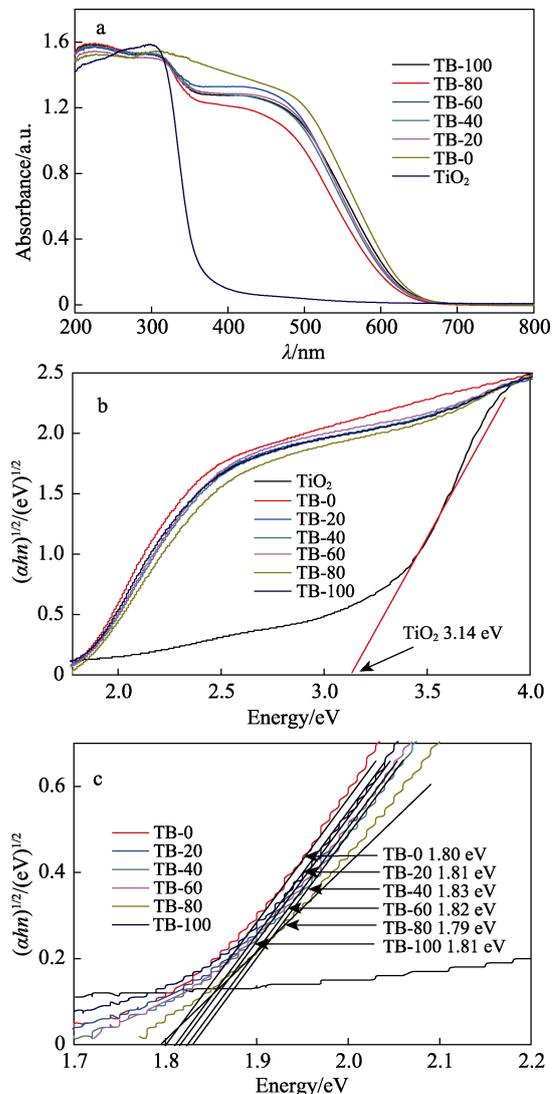


图 6 样品的紫外-可见-漫反射吸收光谱图 (a); TiO_2 的带隙能图 (b); TiO_2/BiOI 的带隙能图(c)
Fig. 6 UV-Vis DRS of samples (a), bandgap energy of TiO_2 (b) and BiOI (c)

BiOI 来说, $n=4$ 。由图 6b, c 可知, TiO₂、TB-0、TB-20、TB-40、TB-60、TB-80、TB-100 的禁带宽度分别为 3.14、1.80、1.81、1.83、1.82、1.79、1.81 eV。纯的 BiOI 禁带宽度约为 1.80 eV, TB-40 为 1.83 eV, 证明 Ti/Bi 不同物质的量比的光催化剂产生了红移现象。

2.2 光催化性能测定

将 TiO₂-BiOI 光催化剂分散于 10 mg/L 的甲基橙溶液中, 然后置于可见光下 ($\lambda > 420$ nm) 进行降解实验, 将甲基橙降解为 CO₂、H₂O 等产物, 结果见图 7a。TiO₂-BiOI 对甲基橙降解的反应动力学拟合曲线见图 7b。如图 7a 所示, 在 120 min 时 TiO₂ 对甲基橙的降解率最低, 只有 15%, TB-0、TB-20、TB-40、TB-60、TB-80、TB-100 对甲基橙的降解率分别达到 50%、79%、95%、92%、87%、86%。TB-40 的降解率达到 95%。据一级反应动力学公式 [$\ln(C/C_0) = -kt$, 其中, C 为 t 时刻甲基橙溶液的浓度; C_0 为甲基橙溶液初始浓度; k 为动力学常数], 由图 7b 可知, TB-40 的动力学常数 (0.02575 min^{-1}) 约为 TiO₂ (0.00138 min^{-1}) 的 18 倍, 约为纯 BiOI 样品的 1.8 倍 (0.01448 min^{-1}), 这是因为异质结结构所致^[8,21]。

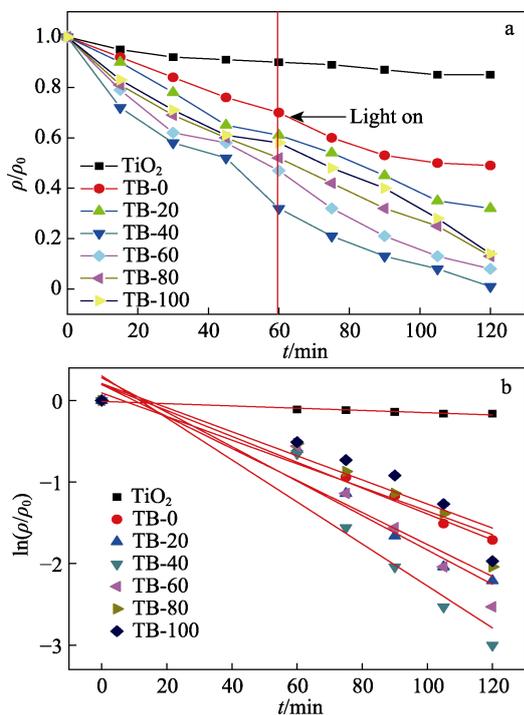


图 7 可见光下样品对甲基橙的降解率 (a); 样品对甲基橙降解的反应动力学拟合曲线 (b)
Fig. 7 Photodegradation of MO under visible-light irradiation (a) and pseudo-first-order kinetics of MO degradation (b)

为了进一步验证光催化降解反应是将有机物碳化为无机物, 本文对降解后的溶液进行了总有机碳含量的测定。样品 (TB-40) 在可见光下对甲基橙溶

液中总有机碳的去除率曲线见图 8。由图可知, TiO₂ 对甲基橙的去除率最低, 只有 12%, 而 TB-0、TB-20、TB-40、TB-60、TB-80、TB-100 对甲基橙的去除率分别达到 40%、54%、85%、80%、76%、54%。与 TiO₂ 和纯 BiOI 相比, 复合光催化剂对有机物中总有机碳的去除率有很大提高。

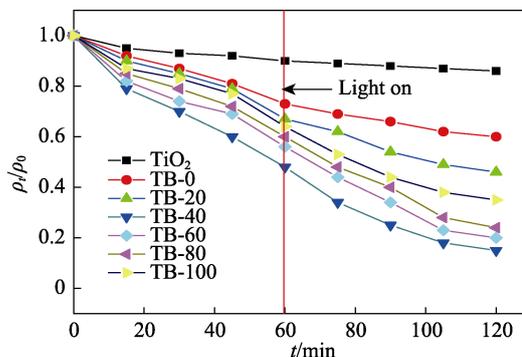


图 8 不同样品对 TOC 的去除率
Fig.8 Removal rate of TOC of different samples

2.3 光催化机理分析

为了探究 TiO₂-BiOI 在光催化降解过程中是何种活性物种起作用, 进行了活性物种捕捉实验^[22]。在样品 TB-40 的光催化实验中分别加入异丙醇 (IPA)、对苯醌 (BQ)、三乙醇胺 (TEOA) 作为羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$)、空穴 (h^+) 捕捉剂。加入不同捕捉剂后 TiO₂-BiOI 对甲基橙的降解率如图 9a 所示。由图 9a 可知, 加入 IPA 后,

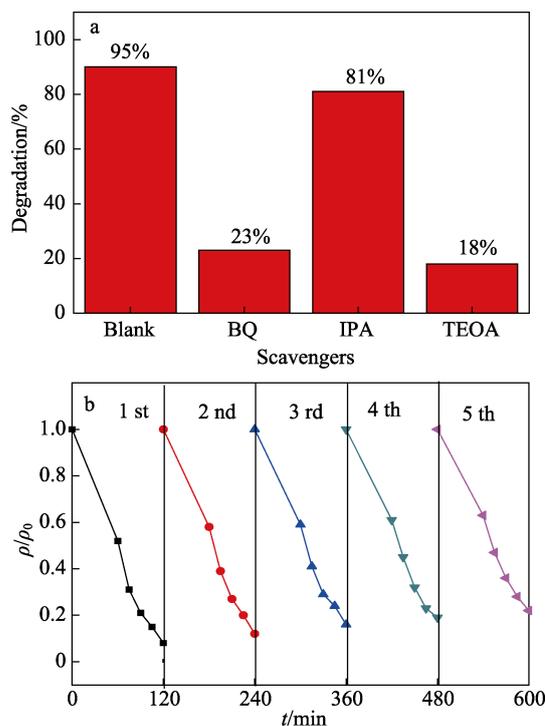
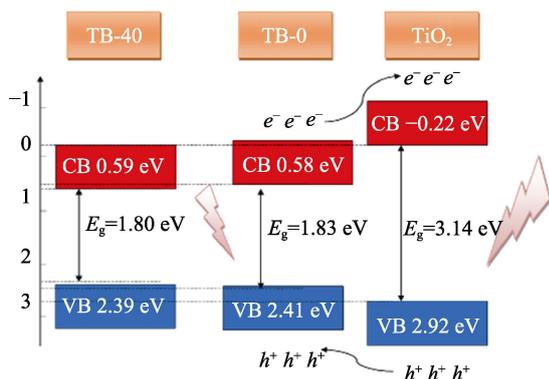


图 9 活性物种对光催化的影响 (a); 循环光催化性能 (b)
Fig. 9 Active species trapping experiment (a) and cycling degradation (b)

TiO₂-BiOI 对甲基橙的降解率变化不大；但在加入 TEOA 及 BQ 后，TiO₂-BiOI 对甲基橙的降解率大幅下降。这说明·OH 不是本实验的主要活性物种，在降解过程中起主要作用的活性物种是 O²⁻·和 h⁺。光照产生的光生电子与催化剂表面吸附的溶解氧发生反应，生成具有强氧化性的 O²⁻·和空穴 h⁺共同作用于目标降解物。为测试样品的稳定性，取具有最佳光催化性能的样品 TB-40 对其进行循环光催化降解实验，结果见图 9b。由图 9b 可知，进行 5 次光催化循环实验后，样品对甲基橙的降解率为 78%，这是因为异质结促进了复合材料电子-空穴分离。

光催化过程产生的光生电子与空穴进行迁移，以及迁移到催化剂表面后极易发生复合，从而失去降解能力^[2,16,21]。BiOI 与 TiO₂ 结合形成异质结结构，可以促进光生电子与空穴分离，并且减小禁带宽度。根据公式 $E_{VB}=X-E^{\circ}+0.5E_g$ 、 $E_{CB}=E_{VB}-E_g$ (E_{VB} 为半导体价带电势； E_{CB} 为半导体导带电势； X 为半导体相对电负性； E° 为氢原子表面电子自由能，4.5 eV； E_g 为半导体禁带宽度)，计算可得，TiO₂、TB-0 (纯 *p*-BiOI)、TB-40 价带电势分别为 2.92、2.39、2.41 eV，导带电势分别为 -0.22、0.59、0.58 eV。与纯 BiOI 相比，复合 TiO₂ 后催化剂导带电势有所降低，价带电势有所升高，光催化剂禁带宽度略微变小，防止了光生电子-空穴复合。TiO₂-BiOI 对甲基橙的降解机理如下所示，BiOI 价带 (2.39 eV) 上的电子被激发，跃迁至 BiOI 的导带 (0.59 eV)，由于 TiO₂ 具有更低的导带电势 (-0.22 eV)，BiOI 导带上跃迁电子很容易迁移到 TiO₂ 导带，在价带上留下等量空穴，使电子和空穴有效地分离。



3 结论

本文采用溶剂热法制备了 TiO₂-BiOI 异质结光催化剂，得到如下结论：(1) Ti/Bi 物质的量比为 0.4 时，TB-40 对甲基橙降解率达到 95%，在 5 次循环实验后降解率仍为 78%；(2) 通过活性物种捕捉实验可知，TiO₂-BiOI 在光催化过程中起主要作用的活性物种为 O²⁻·和 h⁺；(3) TiO₂ 与 BiOI 之间形成了 *p-n* 异质结结构，促进了异质结界面光生电子-空穴

的有效分离，半导体的导带和价带发生移动，使得禁带宽度减小。

参考文献：

- [1] He R, Cao S, Yu J, *et al.* Microwave-assisted solvothermal synthesis of Bi₄O₅I₂ hierarchical architectures with high photocatalytic performance[J]. *Catalysis Today*, 2016, 264(15): 221-228.
- [2] Cheng H, Huang B, Dai Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 2009-2026.
- [3] Cui Lei (崔磊), Dong Jing (董晶), Yang Lijuan (杨丽娟). Fabrication of ZnS/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(4): 580-584.
- [4] Li X, Xia J, Zhu W, *et al.* Facile synthesis of few-layered MoS₂ modified BiOI with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2016, 511(20): 1-7.
- [5] Mehrj O, Pirzada B M, Mir N A, *et al.* A highly efficient visible-light-driven novel *p-n* junction Fe₂O₃/BiOI photocatalyst: Surface decoration of BiOI nanosheets with Fe₂O₃ nanoparticles[J]. *Applie Surface Science*, 2016, 387(30): 642-651.
- [6] Gao S, Guo C, Lv J, *et al.* A novel 3D hollow magnetic Fe₃O₄/BiOI heterojunction with enhanced photocatalytic performance for bisphenol A degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307(1): 1055-1065.
- [7] Li X, Xia J, Zhu W, *et al.* Facile synthesis of few-layered MoS₂ modified BiOI with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2016, 511 (20): 1-7.
- [8] Cui Y M, Hong W S, Li H Q, *et al.* Photocatalytic degradation and mechanism of BiOI/Bi₂WO₆ toward methyl orange and phenol[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 30(2): 431-441.
- [9] Luo J, Zhou L, Ma L, *et al.* Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity of WO₃/BiOI heterojunction photocatalysts[J]. *Journal of Molecular of Catalysis Chemical*, 2015, 410(15): 168-176.
- [10] Liu Y, Yao W, Liu D, *et al.* Enhancement of visible light mineralization ability and photocatalytic activity of BiPO₄/BiOI[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, 163: 547-553.
- [11] Zhou Jie (周杰), Guan Guofeng (管国锋), Zhu Beibei (朱蓓蓓), *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activities of g-C₃N₄/ZnO composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(2): 228-266.
- [12] Giordano F, Abate A, Baena J P C, *et al.* Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells[J]. *Nature Communication*, 2016, 7: 10379.
- [13] Li Caolong (李曹龙), Wang Fei (王飞), Tang Yuanyuan (唐媛媛), *et al.* Synthesis and photochemical performances of morphology-controlled TiO₂ photocatalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2016, 32(8): 1375-1382.
- [14] Baldissarelli V Z, Souza T, Andrade L, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of TiO₂-exfoliated graphite oxide composite using an ecofriendly graphite oxidation method[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 359(30): 868-874.
- [15] Yang N, Liu Y, Wen H, *et al.* Photocatalytic properties of graphdiyne and graphene modified TiO₂: From theory to experiment[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1504-1512.
- [16] Yan T, Sun M, Liu H, *et al.* Fabrication of hierarchical BiOI/Bi₂MoO₆ heterojunction for degradation of bisphenol A and dye under visible light irradiation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 634(15): 223-231.
- [17] He T, Wu D, Tan Y. Fabrication of BiOI/BiVO₄ heterojunction with efficient visible-light-induced photocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2016, 165(15): 227-230.
- [18] Liu C, Yang Y, Li W, *et al.* A novel Bi₂S₃ nanowire @ TiO₂ nanorod heterogeneous nanostructure for photoelectrochemical hydrogen generation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302(15): 717-724.
- [19] Hassan M E, Chen Y, Liu G, *et al.* Heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange by Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles under visible light[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, 12: 52-57.
- [20] Zhao W, Liu Y, Wei Z, *et al.* Fabrication of a novel *p-n* heterojunction photocatalyst *n*-BiVO₄@*p*-MoS₂ with core-shell structure and its excellent visible-light photocatalytic reduction and oxidation activities[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 185(15): 242-252.
- [21] Dhara A, Show B, Bara A, *et al.* Core-shell CuO-ZnO *p-n* heterojunction with high specific surface area for enhanced photoelectrochemical(PEC) energy conversion[J]. *Solid Energy*, 2016, 136(15): 327-332.
- [22] Huang Fengping (黄凤萍), Zhang Shuang (张双), Wang Shuai (王帅), *et al.* Effects of Dy-doping on phase transition and photocatalytic properties of nano TiO₂[J]. *Materials Review (材料导报)*, 2015, 22: 6-12.