

金红石二氧化钛纳米片的性质及其光催化活性

赵丹丹, 于彦龙, 高东子, 曹亚安

(南开大学 物理科学学院, 泰达应用物理研究院, 弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300457)

摘 要: 采用溶胶-凝胶、质子交换和层状剥离的方法, 制备出金红石 TiO_2 纳米片。利用 X 射线电子衍射谱(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、X 光电子能谱(XPS)的价带谱和荧光光谱(PL)等对样品进行了表征, 研究了光生载流子的转移过程。结果证明: 金红石 TiO_2 纳米片具有较大的比表面积($185.7 \text{ m}^2/\text{g}$), 厚度约 5 nm, 与金红石 TiO_2 样品相比, 金红石 TiO_2 纳米片的禁带宽度增加, 氧化还原能力增强; 此外, 纳米片结构能够促使光生载流子快速转移到纳米片的表面并产生有效分离, 阻止了光生电子和空穴的复合, 提高了光催化反应中光生载流子的利用率。金红石纳米片的这些特性导致其具有较高的光催化活性, 紫外光催化降解对氯苯酚的实验表明: 金红石 TiO_2 纳米片的光催化活性高于金红石 TiO_2 和锐钛矿 TiO_2 样品。

关 键 词: 金红石 TiO_2 纳米片; 比表面积; 能带结构; 光生载流子; 光催化活性

中图分类号: O643; O644 文献标识码: A

Properties and Photocatalytic Activity of Rutile TiO_2 Nanosheets

ZHAO Dan-Dan, YU Yan-Long, GAO Dong-Zi, CAO Ya-An

(Key Laboratory of Weak-Light Nonlinear Photonics, Ministry of Education, TEDA Applied Physics Institute and School of Physics, Nankai University, Tianjin 300457, China)

Abstract: Rutile TiO_2 nanosheets were prepared by Sol-Gel method, proton exchange and delamination method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photoluminescence (PL). The transference of photogenerated charge carriers was studied. It is revealed that the rutile TiO_2 nanosheets (thickness 5 nm) exhibit increased specific surface area ($185.7 \text{ m}^2/\text{g}$) and enlarged energy band gap, resulting in enhanced redox ability, when compared with rutile TiO_2 samples. In addition, the photogenerated charge carriers are able to transfer to the surface of nanosheets, due to their unique structure enabling photogenerated charge carriers to be effective separation during photocatalytic reactions. Therefore, the rutile TiO_2 nanosheets can enhance photocatalytic activity. Furthermore, the rutile TiO_2 nanosheets exhibit higher photocatalytic activity than rutile and anatase TiO_2 samples on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under ultraviolet irradiation.

Key words: rutile TiO_2 nanosheet; specific surface area; energy band structure; photogenerated carrier; photocatalytic activity

低维结构 TiO_2 具有维度低、化学稳定性好和氧化还原能力强等特点, 近年来被广泛应用于光

催化、太阳能电池和纳米器件等领域^[1-13]。Adachi 等^[2]合成了锐钛矿纳米管, 并研究了其光催化活性;

收稿日期: 2015-03-02; 收到修改稿日期: 2015-05-14

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21173121, 51372120)

National Natural Science Foundation of China(21173121, 51372120)

作者简介: 赵丹丹(1988-), 女, 博士研究生. E-mail: dandanzhao3390@126.com

通讯作者: 曹亚安, 教授. E-mail: caoya@nankai.edu.cn

Quan 等^[6]报道了改性的锐钛矿纳米管,具有良好的光电协同催化能力; Zhang 等^[7]制备了一种高度有序的锐钛矿纳米管阵列电极,有效地提高了电极光电协同催化活性; Macak 等^[8]合成了金红石锐钛矿混合的纳米管,大大提高了 TiO_2 光催化降解有机物的性能。此外, Zhang 等^[10]研究了 TiO_2 锐钛矿纳米片的染料敏化太阳能电池,结果显示纳米片结构 TiO_2 促进了光电转换性能的提高; Han 等^[11]采用水热法制备了高比例(001)面的锐钛矿纳米片,由于其巨大的比表面积,显示出显著的光催化活性; Hu 等^[12]报道了一种简单方法合成的锐钛矿纳米片,具有优越的光催化性能; Cao 等^[13]研究了多种纳米结构 TiO_2 的光催化活性,从能带结构方面解释了光催化机理。但是目前对于金红石纳米片的性质研究及其对光催化活性的影响报道较少,并且金红石纳米片的形貌对其能带结构和光生载流子行为的影响尚不清楚。

本工作采用溶胶-凝胶、质子交换和层状剥离的方法,制备出金红石 TiO_2 纳米片,研究了其晶体结构、能带结构、氧化还原能力和光生载流子行为等特性,测定了金红石 TiO_2 纳米片的光催化活性,并分析讨论了金红石 TiO_2 纳米片光催化活性提高的机理。

1 实验方法

1.1 纳米片的制备

在室温快速搅拌下,将 12 mL 的 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 缓慢滴加到 40 mL 无水乙醇和 1 mL 去离子水的混合液中,得到均匀的淡黄色的透明液体;加入少量的 HCl (12 mol/L)控制液体的 pH 为 0.5,放置 30 min 后,缓慢滴入 1 mL 去离子水,使其进一步水解;继续搅拌 30 min,得到的溶胶在室温下放置 24 h 得到透明的凝胶,烘干(100 $^{\circ}\text{C}$)后分别在 450 $^{\circ}\text{C}$ 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 2.5 h,得到锐钛矿 TiO_2 (a- TiO_2)和金红石 TiO_2 (r- TiO_2)白色粉末。再取 a- TiO_2 白色粉末与 Cs_2CO_3 按照一定比例混合,研磨、烧结(800 $^{\circ}\text{C}$)后放入盐酸溶液中(120 mL, 1 mol/L)在磁力搅拌下浸泡 24 h,经离心沉积并在磁力搅拌下高纯水洗涤多次,离心烘干后在磁力搅拌下放入四丁基氢氧化铵(500 mL, 0.0825 mol/L)溶液中浸泡一段时间,然后洗涤烘干,450 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 2.5 h 制得 TiO_2 纳米片(r- TiO_2 sheet)。所得样品放入干燥器备用。

1.2 物性表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-2500, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 线)测定催化剂的晶体结构。采用等温氮

气吸附-脱附分析仪(ASAP 2020/Tristar 3000, Micromeritics)测量样品的比表面积(S_{BET})。采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM, Philips Tecnai G2 F20)测得样品的微观形貌和晶格结构。紫外-可见分光光度计(U-4100, Hitachi)观察样品的紫外-可见漫反射吸收光谱。在 ESCA Lab 220I-XL 光谱仪上测定(Al , $\text{K}\alpha$ 线) X 光电子能谱(XPS),所有谱图都依据 $\text{C}1\text{s}$ (284.8 eV)进行校正。采用荧光光谱仪(FL3-2-IHR221-NIR-TCSPEC)测量样品的荧光光谱,激发光源为 450W 的氙灯,激发波长为 325nm。

1.3 光催化反应

在圆柱形玻璃反应器(70 mL)中进行催化剂光催化降解对氯苯酚的实验。以 400 W (Philips HPA400/30S)汞灯作为外照光源,辐射波长为 $\lambda > 320$ nm, 催化剂用量为 5 mg, 反应器距光源 10 cm, 对氯苯酚溶液内通 O_2 量为 6 mL/min, 磁力搅拌保持体系中溶液浓度和温度((25 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$)平衡。对氯苯酚起始浓度为 5×10^{-5} mol/L, 体积为 40 mL (pH = 5.74)。采用 4-氨基氮替吡啶比色法测定对氯苯酚剩余浓度,并在相同条件下进行空白对比实验。

2 结果与讨论

2.1 纳米片的性质

在高温煅烧的条件下, TiO_2 与 Cs_2CO_3 反应生成一种 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 钛酸盐中间产物,而这种中间产物极不稳定,在酸性条件下, Cs 离子会与 H 离子(质子)完全交换而形成 $\text{H}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 。钛酸盐经过四丁基氢氧化铵溶液浸泡后,经 450 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧即可制得金红石纳米片。

图 1 为 r- TiO_2 sheet、r- TiO_2 和 a- TiO_2 样品的 XRD 图谱。在图 1a 中, r- TiO_2 sheet 在 27.4 $^{\circ}$ 、36.0 $^{\circ}$ 、41.2 $^{\circ}$ 、54.2 $^{\circ}$ 和 56.4 $^{\circ}$ 附近的衍射峰分别对应于金红石 TiO_2 的(110)、(101)、(111)、(211)、(220)晶面^[14],表明 r- TiO_2 sheet 具有金红石结构。另外, r- TiO_2 (图 1b)和 a- TiO_2 (图 1c)样品分别具有金红石和锐钛矿结构^[15]。依据样品的衍射峰计算出 r- TiO_2 sheet、r- TiO_2 和 a- TiO_2 样品的晶胞参数和晶胞体积见表 1,该表还列出了各样品的比表面积。与 r- TiO_2 相比, r- TiO_2 sheet 的晶胞参数和晶胞体积基本不变,而比表面积相对增大,应归因于纳米片的表面界面效应^[16]。

图 2 为 r- TiO_2 sheet、r- TiO_2 和 a- TiO_2 样品的 TEM 和高分辨 TEM (HRTEM)照片。r- TiO_2 sheet(图 2(a))呈现不规则的片状结构,尺寸大于 200 nm,厚度约 5 nm,面间距为 0.325 nm,对应于金红石结构的(110)

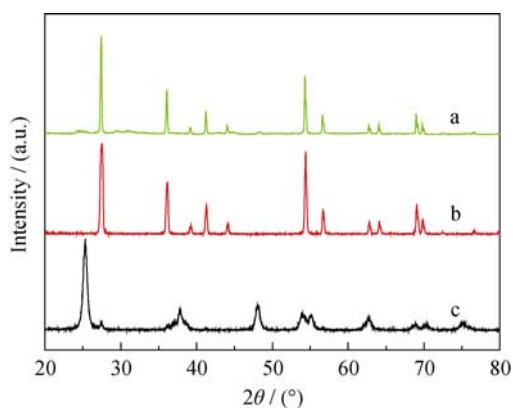


图 1 r-TiO₂ sheet(a)、r-TiO₂(b)和 a-TiO₂(c)样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of r-TiO₂ sheet (a), r-TiO₂ (b) and a-TiO₂ (c) samples

表 1 r-TiO₂ sheet、r-TiO₂ 和 a-TiO₂ 的晶胞参数、晶胞体积和比表面积

Table 1 Cell parameters, cell volume and specific surface area of r-TiO₂ sheet, r-TiO₂ and a-TiO₂ samples

Sample	Cell parameters /nm		Cell volume /nm ³	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
	$a=b$	c		
r-TiO ₂ sheet	0.45966	0.29585	0.06251	185.7
r-TiO ₂	0.45908	0.29549	0.06228	2.6
a-TiO ₂	0.37884	0.95180	0.13660	63.8

晶面(图 2(b)); r-TiO₂ sheet 的电子衍射谱(SAED, 图 2(b)的插图)为有序的点阵结构, 对应于金红石(110)晶面, 表明 r-TiO₂ sheet 具有金红石单晶结构。另外, r-TiO₂(图 2(c))和 a-TiO₂(图 2(d))的面间距为 0.325 和 0.352 nm, 分别对应于金红石(110)晶面和锐钛矿(101)晶面。

图 3 为 r-TiO₂ sheet(a)、r-TiO₂(b)和 a-TiO₂(c)样品的紫外可见漫反射吸收光谱。在 350 nm 附近强的吸收峰对应 TiO₂ 的带带跃迁。r-TiO₂ sheet(图 3(a))、r-TiO₂(图 3(b))和 a-TiO₂(图 3(c))的起峰阈值分别为 414.1、421.4 和 405.4 nm, 相应的禁带宽度为 3.00、2.94 和 3.06 eV。与 r-TiO₂ 样品相比, r-TiO₂ sheet 样品 350 nm 的吸收峰产生蓝移(7.3 nm), 禁带宽度增加, 这可归因于纳米片的量子尺寸效应^[17]。

图 4 为 r-TiO₂ sheet(a)、r-TiO₂(b)和 a-TiO₂(c)样品的 XPS 价带谱, 结合能为 0 的位置是仪器的费米能级(E_{f} , 4.10 eV, vs AVS), 样品的起峰位置($\text{O}_{2\text{p}}$ 峰)的结合能代表了费米能级(E_{f})与价带(VB)间的能级间距^[13]。在图 4 中, r-TiO₂ sheet(a)、r-TiO₂(b)和 a-TiO₂(c)样品的起峰位置分别为 2.88、2.87 和 2.73 eV, 可计算出它们的价带为 2.48、2.47 和 2.33 eV(vs NHE)。依据 r-TiO₂ sheet、r-TiO₂ 和 a-TiO₂ 的禁带宽度(分别为 3.00、2.94 和 3.06 eV)和价带位置, 能够得到 r-TiO₂ sheet、r-TiO₂ 和 a-TiO₂ 的导带(CB)分别为 -0.52、-0.47 和 -0.73 eV(vs NHE)。

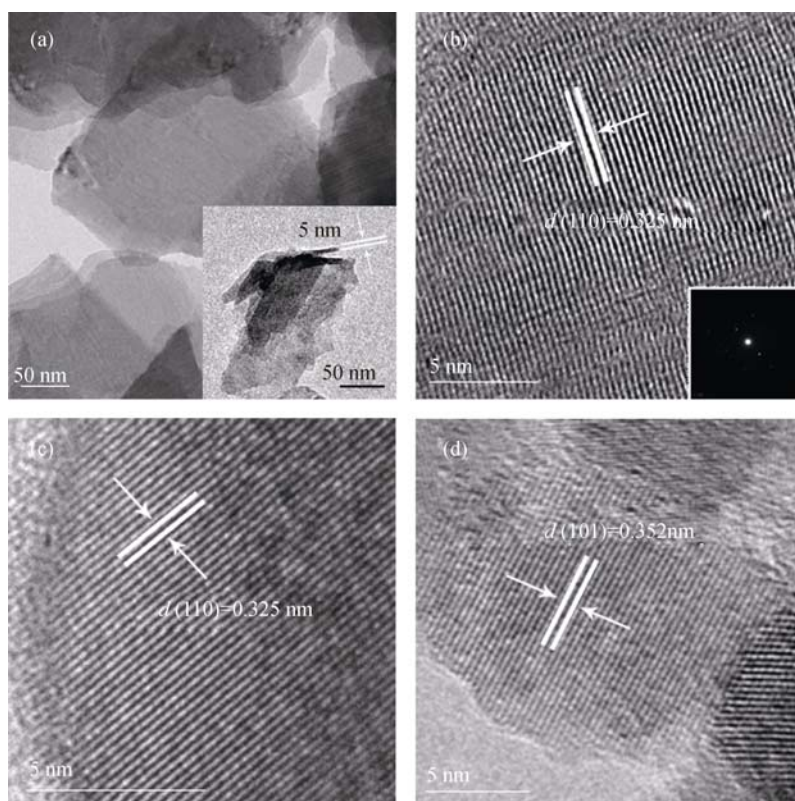


图 2 r-TiO₂ sheet(a, b)、r-TiO₂(c)和 a-TiO₂(d)样品的 TEM (HRTEM)照片

Fig. 2 TEM (HRTEM) images of r-TiO₂ sheet (a, b), r-TiO₂ (c) and a-TiO₂ (d) samples

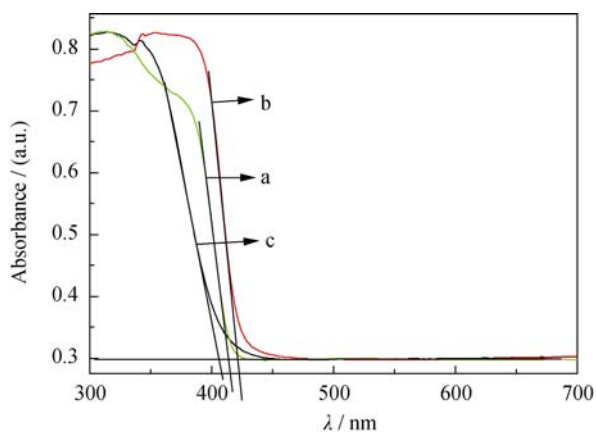


图 3 r-TiO₂ sheet(a)、r-TiO₂(b)和 a-TiO₂(c)样品的紫外可见光吸收谱

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of r-TiO₂ sheet (a), r-TiO₂ (b) and a-TiO₂ (c) samples

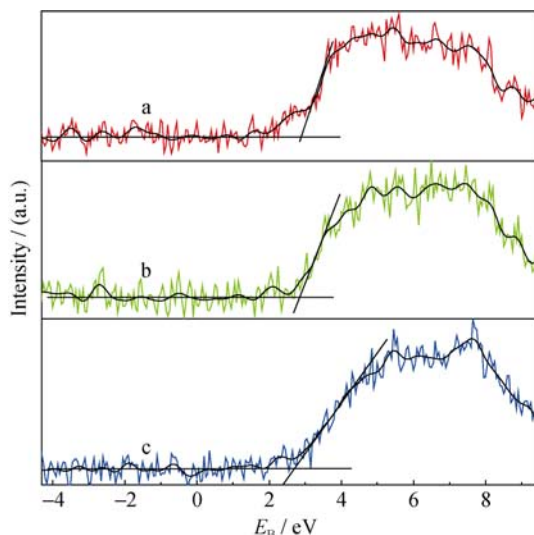


图 4 r-TiO₂ sheet(a)、r-TiO₂(b)和 a-TiO₂(c)样品的 XPS 价带谱

Fig. 4 XPS valence band spectra of r-TiO₂ sheet (a), r-TiO₂ (b) and a-TiO₂ (c) samples

图 5 为 r-TiO₂ sheet(a)、r-TiO₂(b)和 a-TiO₂(c)样品的荧光发射谱。荧光峰的产生机理为被光激发到导带的电子通过无辐射跃迁方式到达氧空位能级, 然后与 TiO₂ 价带的光生空穴复合而发出荧光^[18]。r-TiO₂ sheet、r-TiO₂ 和 a-TiO₂ 样品在 470 和 520 nm 附近产生的荧光峰分别对应于捕获两个电子的氧空位能级(V_{O1})和捕获一个电子的氧空位能级(V_{O2})到 TiO₂ 价带的跃迁^[19-22]。由 r-TiO₂ sheet 的禁带宽度为 3.00 eV, 可以得到 r-TiO₂ sheet 的氧空位能级分别位于导带下 0.36 和 0.62 eV 处。同样的, 对于 r-TiO₂(禁带宽度 2.94 eV), 氧空位能级分别位于导带下 0.30 和 0.56 eV 处; a-TiO₂(禁带宽度 3.06 eV)的氧空位能级分别位于导带下 0.42 和 0.68 eV 处。图 5 中 a-TiO₂ 呈现出较强的荧光峰, 而 r-TiO₂ 的荧光强度相对降

低, 这是由于金红石 TiO₂ 的氧空位相对锐钛矿 TiO₂ 少^[23]。与 r-TiO₂ 相比, r-TiO₂ sheet 的荧光强度进一步降低, 原因在于 r-TiO₂ sheet 为片状结构, 被激发的光生载流子能够迅速转移到纳米片的表面, 产生分离, 从而阻止光生电子通过氧空位能级与 TiO₂ 价带的光生空穴复合, 从而导致荧光强度进一步降低。

2.2 光催化活性

采用紫外光催化降解对氯苯酚的浓度来评价 r-TiO₂ sheet 催化剂的光催化活性。图 6 为 r-TiO₂ sheet、r-TiO₂ 和 a-TiO₂ 样品光催化降解对氯苯酚的 $c \sim t$ 曲线, 其光催化活性如表 2 所示。结果表明, 在光照 2 h 内空白降解实验(无催化剂)几乎没有光解; r-TiO₂ 光催化活性相对较低(降解率为 0.469, 比催化活性为 $1.01 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$); a-TiO₂ 的光催化活性(降解率为 0.776, 比催化活性为 $2.24 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$)高于金红石 TiO₂; r-TiO₂ sheet 纳米片表现出较强的光催化降解对氯苯酚能力, 其光催化活性(降解率为 0.979, 比催化活性为 $2.90 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$)分别是 r-TiO₂ 的 2 倍和 a-TiO₂ 的 1.3 倍。

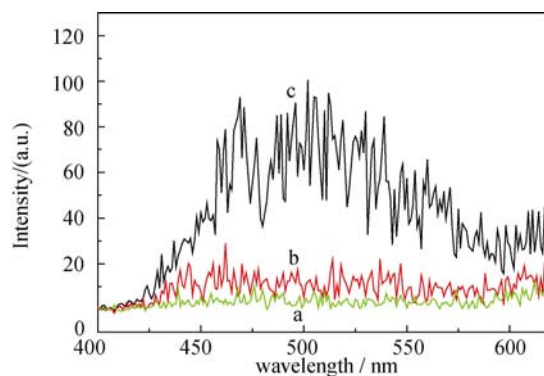


图 5 r-TiO₂ sheet(a)、r-TiO₂(b)和 a-TiO₂(c)样品的荧光发射谱
Fig. 5 Photoluminescence emission spectra of r-TiO₂ sheet (a), r-TiO₂ (b) and a-TiO₂ (c) samples

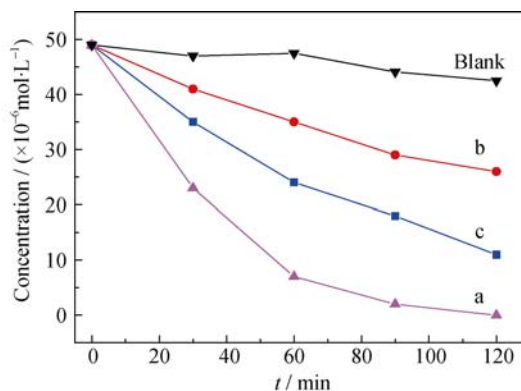


图 6 r-TiO₂ sheet(a)、r-TiO₂(b)和 a-TiO₂(c)样品光催化降解对氯苯酚的 $c \sim t$ 曲线

Fig. 6 The $c \sim t$ curves of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by r-TiO₂ sheet (a), r-TiO₂ (b) and a-TiO₂ (c) samples

表 2 r-TiO₂sheet、r-TiO₂ 和 a-TiO₂ 样品紫外光催化活性Table 2 Photocatalytic activity of r-TiO₂ sheet, r-TiO₂ and a-TiO₂ samples under ultra-violet light irradiation

Sample	Degradation ratio ^a ($\Delta c/c_0$)	$K^b/(\times 10^{-3}, \text{min}^{-1})$	$t_{1/2}/\text{min}$	Specific photocatalytic activity ^c ($\times 10^{-6}, \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
Blank ^d	0.132	1.80	377	21.78
r-TiO ₂	0.469	5.19	128.0	101.6
a-TiO ₂	0.776	12.54	60.0	224.0
r-TiO ₂ sheet	0.979	33.62	22.6	290.5

^aAfter reaction for 2 h; ^bApparent rate constant deduced from the linear fitting of $\ln(c_0/c)$ versus reaction time; ^c4-chlorophenol degradation amount per gram catalyst per hour. ^dBlank is the photocatalysis of 4-chlorophenol

2.3 光催化机理

基于以上讨论, 与 r-TiO₂ 和 a-TiO₂ 相比, r-TiO₂ sheet 具有较高的光催化活性的主要原因如下: 在光催化过程中, 催化剂的氧化还原能力主要决定于催化剂的禁带宽度、导带和价带位置以及光生载流子转移过程。在紫外光照射下, 光生电子能够从价带跃迁到导带, 并转移到催化剂表面被吸附在表面的 O₂ 分子捕获形成 O₂⁻ 活性物种, 然后 O₂⁻ 活性物种将进一步氧化吸附在催化剂表面的对氯苯酚分子; 价带的光生空穴将转移到表面直接氧化吸附在表面的对氯苯酚分子。同时, 在光生载流子转移的过程中, 存在着光生电子与光生空穴的分离和复合过程。由能带分析可知, r-TiO₂ sheet 的禁带宽度(3.00 eV)大于 r-TiO₂(2.94 eV), 而且导带和价带分别高于和低于 r-TiO₂, 表明其光生电子与光生空穴的氧化还原能力大于 r-TiO₂。另外, 与 r-TiO₂ 相比, r-TiO₂ sheet 光生载流子的复合几率低于 r-TiO₂(见图 5), 所以 r-TiO₂ sheet 具有更高的光催化活性。与 a-TiO₂ 比较, 虽然 r-TiO₂ sheet 的导带低于 a-TiO₂, 表明 r-TiO₂ sheet 光生电子的还原能力低于 a-TiO₂, 然而 r-TiO₂ sheet 光生载流子的复合几率远低于 a-TiO₂(见图 5), 意味着被激发的光生载流子能够迅速转移到纳米片的表面, 促进了光生载流子有效的分离, 从而阻止了光生载流子通过氧空位能级与光生空穴的复合, 提高了光生载流子参加表面光催化反应的利用率, 因此, r-TiO₂ sheet 光催化活性高于 a-TiO₂。另外, r-TiO₂ sheet 的比表面积大于 r-TiO₂ 和 a-TiO₂, 有利于光催化活性的提高。

3 结论

采用溶胶-凝胶、质子交换和层状剥离的方法, 制备出金红石 TiO₂ 纳米片。与金红石 TiO₂ 粒子相比, 金红石 TiO₂ 纳米片的比表面积和禁带宽度增大, 归因于纳米片的量子限域效应, 导致其氧化还原能力增强; 另外, 金红石 TiO₂ 纳米片相对金红石和锐

钛矿 TiO₂ 光生载流子的分离效率提高, 从而有效阻止了光生载流子的复合, 提高了表面光催化反应中光生载流子的利用率。金红石 TiO₂ 纳米片的这些特殊性质决定了其光催化活性高于金红石和锐钛矿 TiO₂ 样品。紫外光催化降解对氯苯酚的实验结果表明, 金红石 TiO₂ 纳米片的光催化活性是金红石 TiO₂ 的 2 倍, 是锐钛矿 TiO₂ 的 1.3 倍。

参考文献:

- [1] SEO J W, CHUNG H, KIM M Y, *et al.* Development of water-soluble single crystalline TiO₂ anoparticles for photocatalytic cancer-cell treatment. *Small*, 2007, **3**(5): 850–853.
- [2] ADACHI M, MURATA Y, HARADA M, *et al.* Formation of titania nanotubes with high photo-catalytic activity. *Chem. Lett.*, 2000, **8**: 942–943.
- [3] ZHANG H, LI G, AN L, *et al.* Electrochemical lithium storage of titanate and titania nanotubes and nanorods. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(16): 6143–6148.
- [4] ZHANG QING-HONG, GAO LIAN, GUO JING-KUN. Photocatalytic activity of nanosized TiO₂. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(3): 556–560.
- [5] YU JIA-GUO, FAN JIA-JIE, LV KANG-LE. Anatase TiO₂ nanosheets with exposed(001) facets: Improved photoelectric conversion efficiency in dyesensitized solar cells. *Nanoscale*, 2010, **2**(10): 2144–2149.
- [6] QUAN XIE, YANG SHAO-GUI, RUAN XIU-LI, *et al.* Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**(10): 3770–3775.
- [7] ZHANG ZHONG-HAI, YUAN YUAN, SHI GUO-YUE, *et al.* Photoelectrocatalytic activity of highly ordered TiO₂ nanotube arrays electrode for azo dye degradation. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**(17): 6259–6263.
- [8] MACAK J M, ZLAMAL M, KRYSA J, *et al.* Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts. *Small*, 2007, **3**(2): 300–304.
- [9] WU LI-YAN, LIU ZHI-FANG, QIN QING, *et al.* Ionic liquid-assisted synthesis of anatase TiO₂ nanotubes and their UV light photocata-

- lytic activities. *Chem. J. Chinese Universities*, 2014, **35(5)**: 934–940.
- [10] ZHANG HAI-MIN, HAN YAN-HE, LIU XIAO-LU, *et al.* Anatase TiO₂ microspheres with exposed mirror-like plane facets for high performance dye-sensitized solar cells(DSSCs). *Chem. Commun.*, 2010, **46(44)**: 8395–8397.
- [11] HAN XI-GUANG, KUANG QIN, JIN MING-SHANG, *et al.* Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131(9)**: 3152–3153.
- [12] HU CHAO, ZHANG XUAN, LI WENTAO, *et al.* Large-scale, ultrathin and (001) facet exposed TiO₂ nanosheet superstructures and their applications in photocatalysis. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2(7)**: 2040–2043.
- [13] YU YAN-LONG, ZHANG PENG, GUO LI-MEI, *et al.* The design of TiO₂ nanostructure (nanoparticle, nanotube and nanosheet) and their photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118(24)**: 12727–12733.
- [14] CAO YONG-QIANG, HE TAO, CHEN YONG-MEI, *et al.* Fabrication of rutile TiO₂-Sn/anatase TiO₂-N heterostructure and its application in visible-light photocatalysis. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114(8)**: 3627–3633.
- [15] CAO YA-AN, YANG WEN-SHENG, ZHANG WEI-FENG, *et al.* Improved photocatalytic activity of Sn⁴⁺ doped TiO₂ nanoparticle films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *New J. Chem.*, 2004, **28(2)**: 218–222.
- [16] KIM D S, HAN S J, KWAK S Y. Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ with the surface area, crystallite size, and pore size. *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **316(1)**: 85–91.
- [17] ZHAO DAN-DAN, YU YAN-LONG, LONG HUI-JIN, *et al.* Improved photocatalytic activity of self-assemble TiO₂ nanobelts with Au nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **315**: 247–251.
- [18] GAO BI-FEN, MA YING, CAO YA-AN, *et al.* Great enhancement of photocatalytic activity of nitrogen-doped titania by coupling with tungsten oxide. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110(29)**: 14391–14397.
- [19] GHICOV A, MACAK J M, TSUCHIYA H, *et al.* Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO₂ nanotubes. *Nano Lett.*, 2006, **6(5)**: 1080–1082.
- [20] SAKOHARA S, TICKANEN L D, ANDERSON M A. Luminescence properties of thin zinc oxide membranes prepared by the sol-gel technique: change in visible luminescence during firing. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96(26)**: 11086–11091.
- [21] SERPONE N, LAWLESS D, KHAIRUTDINOV R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99(45)**: 16646–16654.
- [22] LI D, HANEDA H, HISHITA S, *et al.* Visible-light-driven NF-codoped TiO₂ photocatalysts. 2. Optical characterization, photocatalysis, and potential application to air purification. *Chem. Mater.*, 2005, **17(10)**: 2596–2602.
- [23] ABAZOVIC N D, COMOR M I, DRAMICANIN M D, *et al.* Photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ particles. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110(50)**: 25366–25370.