

# 具有高活性(001)晶面的 $\text{TiO}_2$ 纳米方块的制备及光催化性能

万建风, 胡德圣, 卢朋辉, 林碧洲, 陈亦琳, 高碧芬

(华侨大学 材料科学与工程学院, 厦门 361021)

**摘 要:** 采用水热法制备了尺寸为 70~100 nm, 具有高活性(001)晶面的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  纳米方块, 利用 FE-SEM、TEM、XRD 和 UV-Vis DRS 等手段对催化剂结构和光吸收性能进行分析, 同时考察了水热反应温度和溶液 pH 对  $\text{TiO}_2$  形貌和(001)晶面暴露率的影响。以酸性红染料为目标污染物, 对催化剂的光催化活性进行研究。实验结果表明, 合成  $\text{TiO}_2$  纳米方块的最佳条件为水热温度 180℃、溶液 pH=4~5。(001)晶面的光催化活性优于(101)晶面, 具有 33%(001)晶面暴露率的  $\text{TiO}_2$  纳米方块的光催化活性是普通  $\text{TiO}_2$  的 1.6 倍。

**关 键 词:**  $\text{TiO}_2$ ; 水热法; (001)晶面; 光催化

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Preparation of Anatase $\text{TiO}_2$ Nanocube with Exposed (001) Facet and Its Photocatalytic Properties

WAN Jian-Feng, HU De-Sheng, LU Peng-Hui, LIN Bi-Zhou, CHEN Yi-Lin, GAO Bi-Fen

(College of Materials Science & Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** Anatase  $\text{TiO}_2$  single crystals with exposed (001) facets were successfully synthesized by a one-step hydrothermal route using  $\text{TiF}_4$  as raw material. The crystal phase, morphology, microstructure, and photoabsorption of the samples were analyzed by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS). The influences of hydrothermal temperature and pH of solution on morphology of  $\text{TiO}_2$  and exposure of (001) facets were also investigated. Photocatalytic catalysts were evaluated by degradation of acid red dye. Experimental results demonstrated that exposure of (001) facets was beneficial for improving photocatalytic performance. Under ultraviolet light irradiation,  $\text{TiO}_2$  nanocube with exposure of (001) facets *ca.* 33% exhibited significantly higher activity than the common  $\text{TiO}_2$  without exposed (001) facets. The photocatalytic efficiency of the former was 1.6 times as high as that of the latter. The sample with the highest exposure of (001) facets was obtained at hydrothermal temperature of 180℃ and pH of solution 4-5. The corrosion of crystal surface would occur at hydrothermal temperature higher than 180℃. In addition, the pH of solution higher than 6 was unfavorable for the adsorption of  $\text{F}^-$  ions on  $\text{TiO}_2$  crystals and the stabilization of (001) facets, which led to the disappearance of (001) facets.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$ ; hydrothermal treatment; (001) facet; photocatalysis

收稿日期: 2016-01-05; 收到修改稿日期: 2016-03-07

基金项目: 国家自然科学基金(21103054, 21003055); 福建省自然科学基金(2012J05024); 华侨大学中青年教师科技创新提升资助计划(ZQN-PY206)

National Natural Science Foundation of China (21103054, 21003055); Natural Science Foundation of Fujian Province (2012J05024); Promotion Program for Young and Middle-aged Teacher in Science and Technology Research of Huaqiao University (ZQN-PY206)

作者简介: 万建风(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: 770673639@qq.com

通讯作者: 高碧芬, 副教授. E-mail: bfgao@hqu.edu.cn

近年来,  $\text{TiO}_2$  光催化技术在污水处理、太阳能储存与利用以及空气净化等领域得到了广泛研究<sup>[1-6]</sup>。锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的光催化活性优于其它晶型, 因而受到较多的关注<sup>[7-8]</sup>。由于光催化反应主要在催化剂表面进行, 催化剂的裸露表面对光催化活性具有重要的影响。锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的(001)晶面具有较多的配位不饱和钛离子, 是高能晶面, 具有较多的表面活性点, 有利于光催化反应。但在  $\text{TiO}_2$  晶体的生长过程中, (001)晶面由于生长较快, 通常会随着表面能的减小而在晶体表面迅速减少甚至消失。因此, 利用各种合成方法提高(001)晶面暴露率已成为光催化领域新的研究热点。2008 年, Yang 等<sup>[9]</sup>首次利用 HF 作为形貌调控剂合成了具有 47% 高能(001)面的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  微晶, 而后加入 2-丙醇作为增效剂, 与 HF 共同作用合成了(001)面暴露率为 64% 的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  纳米片<sup>[10]</sup>。此后, 越来越多的课题组致力于各种形貌及(001)面暴露率  $\text{TiO}_2$  的制备及其应用研究。例如, Han 等<sup>[11]</sup>用 HF 作为溶剂, 充分利用了 F 对(001)表面的稳定效果, 合成具有高于 89%(001)晶面的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  纳米片, 这种高(001)面暴露率的  $\text{TiO}_2$  光催化性能远远超过商用 P25。Li 等<sup>[12]</sup>以价廉的 P25 为 Ti 源, HF 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  为形貌调控剂, 制备了 65%(001) 晶面的  $\text{TiO}_2$  单晶纳米片; 而 Liu 等<sup>[13]</sup>以 Ti 粉为前驱体, HF 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  协同作用实现了对  $\text{TiO}_2$  纳米片(001)面的调控。Kim 等<sup>[14]</sup>利用同样的调控剂和 Ti 箔制备了高(001) 面暴露率的爆米花状  $\text{TiO}_2$ , 这种形貌表现出优良的光降解 MB 染料性能。

本课题组<sup>[15]</sup>也利用简单的水热法合成了高(001)面暴露率的  $\text{TiO}_2$  微球, 该催化剂的光催化性能明显高于普通  $\text{TiO}_2$ , 但是  $\text{TiO}_2$  微球粒径大, 比表面积小, 与污染物分子接触的面积小。本实验采用  $\text{TiF}_4$  作为 Ti 源, 以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为形貌调控剂, 采用一步水热法制备了具有(001)晶面的  $\text{TiO}_2$  纳米方块。相比传统的合成方法, 该实验通过水解反应原位生成 HF, 不用加入强腐蚀性的 HF, 简单安全。通过改变反应温度和溶液 pH 等实验条件来调控  $\text{TiO}_2$  的形貌及(001)面暴露率, 并以酸性红染料作为模型污染物, 评价催化剂的光催化活性。

## 1 实验方法

### 1.1 催化剂的制备

0.3 g  $\text{TiF}_4$  溶于 9 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 50 mL 去离子水的混合溶液中, 用 1 mol/L NaOH 调节溶液 pH, 搅拌 30 min 后将溶液转移到高压反应釜中, 在 160~180℃

水热反应 4~20 h 后, 自然冷却至室温, 抽滤, 用去离子水和 0.1 mol/L NaOH 洗涤数次, 所得样品在 80℃ 干燥 12 h。

### 1.2 催化剂表征

利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, 日立公司 S-4300 型)和透射电镜(TEM, JEM-2010 型, 200 kV)观察样品的形貌。X 射线粉末衍射谱用 Smart Lab 3W 型衍射仪测定(Cu 靶,  $\text{K}\alpha$  线), 扫描范围  $10^\circ\sim 70^\circ$ , 扫描速度  $10^\circ/\text{min}$ 。采用 Shimadzu 公司 UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定催化剂的光吸收性能, 以  $\text{BaSO}_4$  为参比。利用 Quanta chrome 公司 Nova 1200e 全自动比表面和孔隙分析仪测定催化剂的比表面积, 分析前样品在 120℃ 进行预处理。

### 1.3 光催化性能评价

将 0.03 g 催化剂加入到 100 mL 浓度为 25 mg/L 的酸性红溶液中, 室温下暗处搅拌 2 h 使其达到吸附-脱附平衡。以 8W-365 nm 的紫外灯作为光源进行光催化反应。反应过程中, 每隔 30 min 取 4 mL 溶液, 用滤膜滤掉催化剂颗粒, 并用紫外-可见分光光度计(UV-2800H 型)测定溶液中酸性红的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为不同水热温度下制备的  $\text{TiO}_2$  样品的 XRD 图谱, 所有的衍射峰都可归属为锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ , 未发现其他杂质峰, 说明样品纯度较高。各个衍射峰强而尖锐, 表明合成的  $\text{TiO}_2$  结晶度较好。与标准卡片 JCPDS 21-1272 相比较, 合成的  $\text{TiO}_2$  样品的(004)/(200)衍射峰相对强度较大, 说明  $\text{TiO}_2$  样品沿着  $c$  轴优势生长<sup>[16]</sup>。随着水热温度从 160℃ 升高到 200℃, (004)/(200) 相对强度先增后减, 说明不同样品沿  $c$  轴优势生长的程度不同, 相应的(001)晶面的暴露率也会有所差异, 这点也可以从 SEM 和 TEM 观察到。

### 2.2 形貌分析

图 2(a, b)为具有 (001)晶面的  $\text{TiO}_2$  纳米方块的 SEM 照片, 由图可见, 该  $\text{TiO}_2$  样品由大量边长为 70~100 nm 的纳米方块组成。低倍 TEM 观察到的样品形貌与 SEM 图片一致(图 2(c))。图 2(d)为图 2(c)中纳米方块上表面的选区电子衍射(SAED)花样, 可观察到锐钛矿相(200)晶面和(020)晶面的衍射点, 且(001)和(101)晶面的夹角为  $68.3^\circ$ (图 2(d)插图), 与文献报道的理论值相一致<sup>[17]</sup>。TEM 结果表明所制备的  $\text{TiO}_2$  样品是锐钛矿相单晶, 垂直样

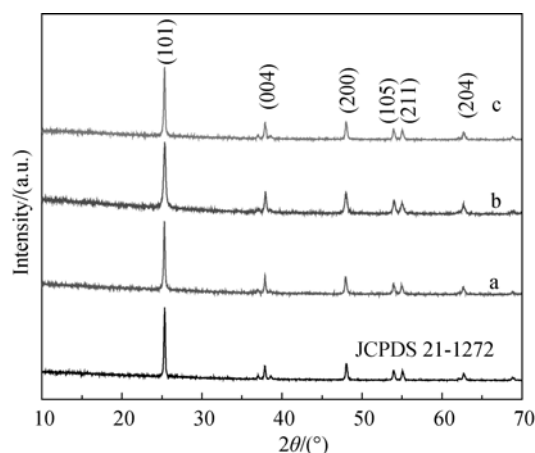


图 1 不同水热温度下合成的  $\text{TiO}_2$  样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  samples synthesized at various hydrothermal temperatures

(a) 160°C, (b) 180°C and (c) 200°C. The hydrothermal treatment was kept for 20 h at pH 4

品表面的晶轴为[001]轴, 纳米方块的上、下表面均为(001)面。

### 2.3 合成条件对 $\text{TiO}_2$ 形貌的影响

据文献报道<sup>[18]</sup>, 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的(001)面比其他晶面具有更高的光催化活性, 为了获得较大的(001)面暴露率, 考察了水热温度和溶液 pH 对催化剂形貌以及(001)面暴露率的影响。图 3 为不同水热反应温度下合成的  $\text{TiO}_2$  催化剂的 SEM 照片。当水热反应温度为 160°C 时,  $\text{TiO}_2$  催化剂主要为截双锥八面体(图 3(a)), 其中混有少量不规则形状的块体; 当水热反应温度升到 180°C,  $\text{TiO}_2$  样品变为方块状, 厚度逐渐减小(图 3(b))。根据锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的理论晶体模型<sup>[19]</sup>, 180°C 水热合成样品的(001)晶面暴露率比 160°C 水热合成样品的高。当水热反应温度升高到 200°C, 纳米方块形貌变化不大, 但尺寸增大且不均匀(图 3(c))。根据文献[12]中的计算公式, 可估算出 160、180 和 200°C 合成的  $\text{TiO}_2$  样品的(001)

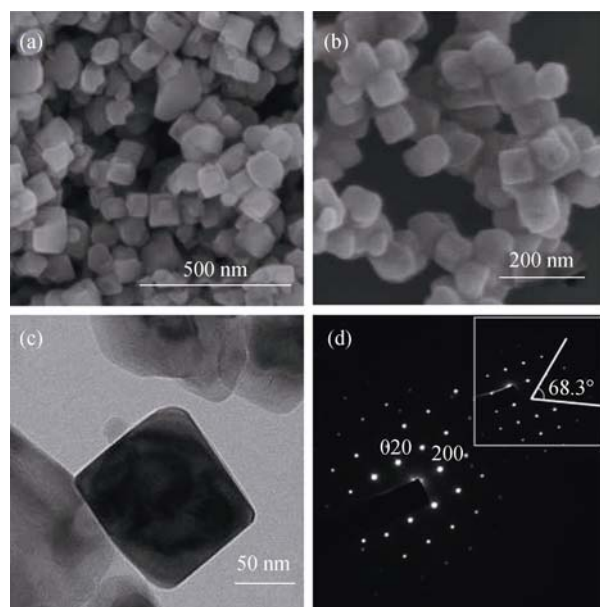


图 2  $\text{TiO}_2$  纳米方块的 SEM(a, b)、TEM(c)照片及电子衍射图(d)

Fig. 2 SEM (a, b) and TEM (c, d) images of  $\text{TiO}_2$  nanocubes. Inset of (d) shows the angle between (001) and (101) facets of the nanocube. The sample was obtained by hydrothermal treatment at 180°C for 20 h at pH 4

面暴露率分别为 7%、33%和 24%。显然, 水热温度明显影响  $\text{TiO}_2$  的形貌和(001)晶面的暴露率, 这可能是由于不同温度下 HF 在(001)晶面的解离吸附作用力有差异, 使得(001)面的表面能的降低程度不同<sup>[20]</sup>, 从而导致  $\text{TiO}_2$  形貌和(001)晶面暴露率的变化。

图 4 为不同 pH 条件下水热合成的  $\text{TiO}_2$  样品的 SEM 照片。当 pH=3 时, 样品为不规则的块体(图 4(a)), 由于水热反应产生的 HF 作用, 样品表面可以观察到 HF 腐蚀产生的缺陷。当 pH 提高到 4~5 时, 可得到尺寸较为均匀的纳米方块(图 3(b))。当 pH=6 时, 样品为四方双锥体(图 4(b)), 其表面主要为(101)晶面, (001)面消失。当溶液 pH 较高时, 溶液中氟主要

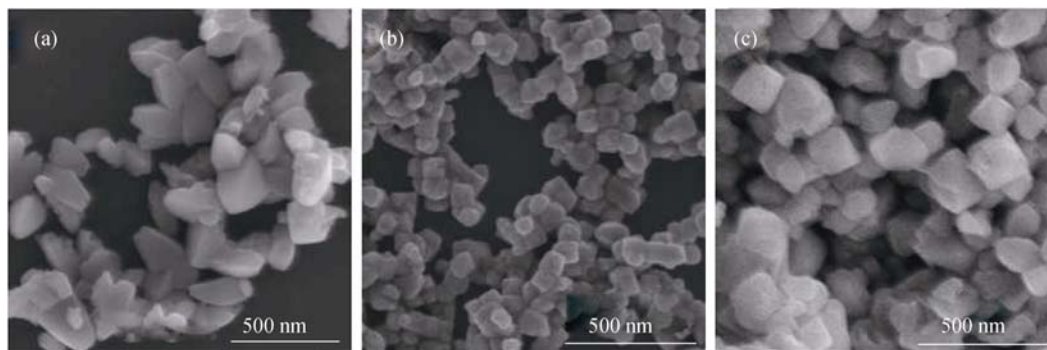


图 3 不同水热温度下合成的  $\text{TiO}_2$  样品的 SEM 照片

Fig. 3 FE-SEM images of anatase  $\text{TiO}_2$  synthesized at different hydrothermal temperatures

(a) 160°C, (b) 180°C and (c) 200°C. The hydrothermal treatment was kept for 20 h at pH 4

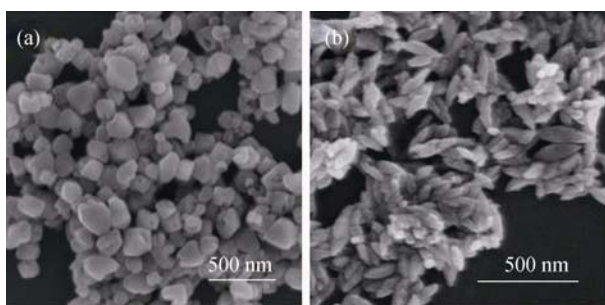


图 4 不同 pH 条件下合成的  $\text{TiO}_2$  样品的 SEM 照片  
Fig. 4 SEM images of  $\text{TiO}_2$  obtained with different pH (a) pH=3, (b) pH=6. The hydrothermal experiments were carried out at  $180^\circ\text{C}$  for 20 h

以 F 形式存在。根据文献 [21-23],  $\text{TiO}_2$  的等电点大约在 5.5~6.5 之间, 当溶液 pH 超过等电点,  $\text{TiO}_2$  粒子表面带负电, 不利于  $\text{F}^-$  离子的吸附, 从而无法有效地降低(001)晶面的表面能, 在晶体生长过程中, (001)晶面仍然快速生长, 暴露率降低, 最后消失, 形成  $\text{TiO}_2$  四方双锥体。实验结果表明, 溶液 pH=4~5 是合成具有(001)面  $\text{TiO}_2$  纳米方块的最佳条件。

## 2.4 光吸收性能

图 5 是两种不同形貌  $\text{TiO}_2$  样品的紫外-可见漫反射吸收光谱, 样品 A 的形貌呈四方双锥体, 见图 4(b); 样品 B 的形貌呈纳米方块, 见图 2(b)。从图 5 可以看出, 两个样品在紫外光区都具有强吸收, 为锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的带-带跃迁<sup>[24]</sup>。相比样品 A, 样品 B 的吸收带边红移, 禁带宽度较小。根据 Kubelka-Munk 方法估算两个样品的带隙分别为 3.19 和 3.14 eV。样品 B 的带隙较小主要是由于样品 B 具有裸露的(001)晶面, 而(001)面具有更多配位不饱和 Ti 离子所导致<sup>[25]</sup>, DFT 理论计算也表明, 相比(101)

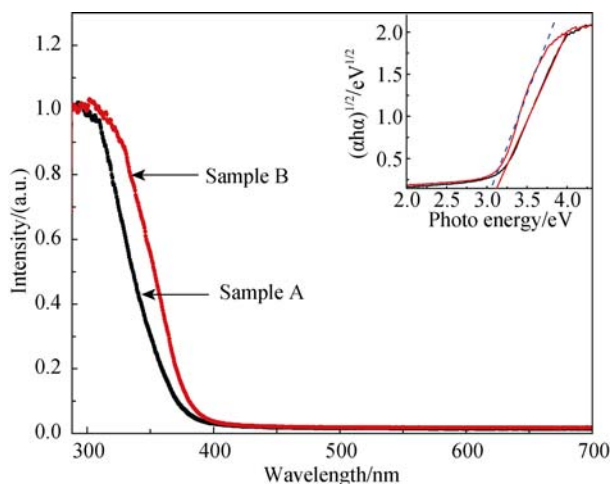


图 5  $\text{TiO}_2$  样品的紫外-可见漫反射光谱  
Fig. 5 Diffuse reflectance spectra of  $\text{TiO}_2$  samples with different morphologies  
Morphologies of sample A, tetragonal-dipyramid, and sample B, nanocube

面, (001)面具有更小的带隙<sup>[26]</sup>。

## 2.5 光催化活性测试

实验以降解酸性红染料作为目标反应来评价纳米方块的光催化活性。从图 6(a)可以看出, 酸性红自身的光解可以忽略。样品 B 的光催化活性明显高于样品 A, 样品 B 光照 3 h 后酸性红的降解率可达到 81%, 而样品 A 只有 50%。为了排除比表面积对光催化反应的影响, 测定了两个样品的比表面积, 样品 A 和 B 的表面积分别为 42.7 和 24.6  $\text{m}^2/\text{g}$ , 表明样品 B 的光催化活性比样品 A 高不是由比表面积的差异引起的, 而可能是由于样品 B 中裸露的(001)晶面的作用。由于(001)晶面的配位不饱和钛离子有利于解离催化剂表面吸附的水分子, 形成较多的表面 -OH 基团, 进而捕获载流子形成  $\cdot\text{OH}$ , 而  $\cdot\text{OH}$  具有很强的氧化性, 能够氧化降解染料分子。此外, 样品 B 的带隙小, 可利用较大范围的光源, 也可能是其光催化活性好的部分原因。图 6(b)给出了不同温度下水

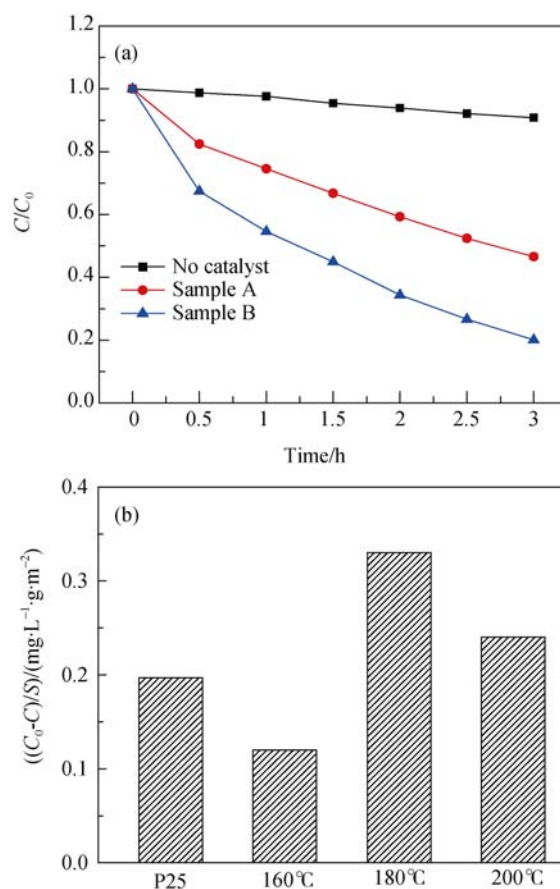


图 6 (a)  $\text{TiO}_2$  样品光催化降解酸性红染料曲线和(b)不同水热温度下合成的  $\text{TiO}_2$  样品以及 P25 表现活性的比较

Fig. 6 (a) Photodegradation of acid red dye by  $\text{TiO}_2$  samples with different morphologies and (b) specific photocatalytic activity of P25 and  $\text{TiO}_2$  synthesized at different hydrothermal temperatures  
Morphologies of sample A, tetragonal-dipyramid, and sample B, nanocube

热合成的TiO<sub>2</sub>样品和商业P25的活性比较,由于P25的表面积明显大于TiO<sub>2</sub>纳米方块,所以图中给出的是催化剂单位表面积的表现活性。从图6(b)可以看出,TiO<sub>2</sub>样品的光催化性能随着其(001)面暴露率的增减而变化,进一步表明(001)面在降解酸性红的反应中起着重要作用。而且,在180℃和200℃下水热合成的TiO<sub>2</sub>样品的表现活性甚至比商业化的P25优越。

### 3 结论

以TiF<sub>4</sub>作为Ti源,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为形貌调控剂,采用一步水热法制备了具有(001)晶面的TiO<sub>2</sub>纳米方块催化剂。水热温度及溶液pH对样品的形貌和(001)面暴露率具有显著影响,水热温度180℃及溶液pH=4~5是制备TiO<sub>2</sub>纳米方块的最佳条件。锐钛矿相TiO<sub>2</sub>的光催化活性与其暴露的晶面有关,(001)晶面的光催化性能优于(101)晶面。在相同的实验条件下,具有33%(001)面暴露率的TiO<sub>2</sub>纳米方块降解酸性红的活性是普通TiO<sub>2</sub>的1.6倍。

### 参考文献:

- [1] REN L, LI Y Z, HOU J G, *et al.* Preparation and enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanocrystals with internal pores. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2014, **6**(3): 1608–1615.
- [2] TONG T Z, HILL A N, ALSINA M A. Spectroscopic characterization of TiO<sub>2</sub> polymorphs in wastewater treatment and sediment samples. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2015, **2**(1): 12–18.
- [3] WENG Z G, GUO H, LIU X G, *et al.* Nanostructured TiO<sub>2</sub> for energy conversion and storage. *RSC Adv.*, 2013, **3**(47): 24758–24775.
- [4] DUAN Y D, ZHENG J X, XU M, *et al.* Metal and F dual-doping to synchronously improve electron transport rate and lifetime for TiO<sub>2</sub> photoanode to enhance dye-sensitized solar cells performances. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(10): 5692–5700.
- [5] HIRAYAMA J, KAMIYA K. Combining the photocatalyst Pt/TiO<sub>2</sub> and the nonphotocatalyst SnPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for effective photocatalytic purification of groundwater polluted with nitrate. *ACS Catal.*, 2014, **4**(7): 2207–2215.
- [6] KAMEGAWA T, ISHIGURO Y, SETO H, *et al.* Enhanced photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-loaded porous silica with hierarchical macroporous and mesoporous architectures in water purification. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(5): 2323–2330.
- [7] YANG J L, WU Q L, HE S M, *et al.* Completely <001> oriented anatase TiO<sub>2</sub> nanoarrays: topotactic growth and orientation-related efficient photocatalysis. *Nanoscale*, 2015, **7**(33): 13888–13897.
- [8] XU T Z, ZHENG H, SEKIGUCHI Y, *et al.* Hydrothermal preparation of nanoporous TiO<sub>2</sub> films with exposed {001} facets and superior photocatalytic activity. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(37): 19115–19122.
- [9] YANG H G, SUN C H, QIAO S Z, *et al.* Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature*, 2008, **453**(7195): 638–642.
- [10] YANG H G, LIU G, QIAO S Z, *et al.* Solvothermal synthesis and photoreactivity of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with dominant {001} facets. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(11): 4078–4083.
- [11] HAN X G, KUANG Q, JIN M S, *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] LI H M, ZENG Y S, LIU M, *et al.* Controlled synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with dominant {001} facets from TiO<sub>2</sub> powders. *Chem Plus Chem.*, 2012, **77**(11): 1017–1021.
- [13] LIU M, PIAO L G, WANG W J, *et al.* Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. *Chem. Commun.*, 2010, **46**(10): 1664–1666.
- [14] KIM J Y, LEE D, KIM H J, *et al.* Annealing-free preparation of anatase TiO<sub>2</sub> nanopopcorns on Ti foil via a hydrothermal process and their photocatalytic and photovoltaic applications. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(19): 5982–5988.
- [15] GAO B F, LUO X Z, GU Z J, *et al.* Facile synthesis of TiO<sub>2</sub> microspheres with reactive {001} facets for improved photocatalytic performance. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, **14**(5): 3969–3975.
- [16] JUN Y W, CASULA M F, SIM J H, *et al.* Surfactant-assisted elimination of a high energy facets as a means of controlling the shapes of TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(51): 15981–15985.
- [17] DAI Y, COBLEY C M, SUN Y M, *et al.* Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with exposed {001} facets. *Nano Lett.*, 2009, **9**(6): 2455–2459.
- [18] SELCUK S, SELLONI A. Surface structure and reactivity of anatase TiO<sub>2</sub> crystals with dominant {001} facets. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**(12): 6358–6362.
- [19] ZHOU Y, WANG X Y, WANG H. Enhanced dye-sensitized solar cells performance using anatase TiO<sub>2</sub> mesocrystals with the Wulff construction of nearly 100% exposed {101} facets as effective light scattering layer. *Dalton Trans.*, 2014, **43**(12): 4711–4719.
- [20] ZHANG H M, WANG Y, ZHAO H J, *et al.* Anatase TiO<sub>2</sub> crystal facet growth: mechanistic role of hydrofluoric acid and photoelectrocatalytic activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2011, **3**(7): 2472–2478.
- [21] RYU J, CHOI W. Substrate-specific photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> and multiactivity test for water treatment application. *Environmental Science & Technology*, 2007, **42**(1): 294–300.
- [22] PRINGUET A, PAGNOUX C, VIDECOQ A, *et al.* Granulating titania powder by colloidal route using polyelectrolytes. *Langmuir*, 2008, **24**(19): 10702–10708.
- [23] GAO Y, WAHI R, KAN A T, *et al.* Adsorption of cadmium on anatase nanoparticles effect of crystal size and pH. *Langmuir.*, 2004, **20**(22): 9585–9593.
- [24] WU GUO-TAO, ZHENG SHU-KAI, LÜ XIAO. First-principles calculation of Bi-doped anatase TiO<sub>2</sub>. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2013, **29**(1): 9–14.
- [25] YUAN X, GAO B F, SHI J X, *et al.* Morphologically-tunable anatase TiO<sub>2</sub> with exposed {001} facet and related photocatalytic performance. *Materials Letters.*, 2014, **128**: 167–169.
- [26] LIU G, SUN C, WANG L Z, *et al.* Nanosized anatase TiO<sub>2</sub> single crystals for enhanced photocatalytic activity. *Chem Commun.*, 2010, **46**(5): 755–757.