

# 金属化合物/ $\text{TiO}_2$ 异质结光催化氧化催化剂 研究进展

王雯雯 李 剑 杨丽娜\*

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

**摘 要** 简要介绍了金属化合物/ $\text{TiO}_2$  异质结光催化氧化催化剂包括 Bi/Ti、Ag/Ti 和 Cu/Ti 等异质结催化剂的制备,重点综述了各异质结催化剂的光学性能及光催化应用情况。其中 Bi/Ti 异质结研究较多,其他含  $\text{TiO}_2$  异质结的研究尚处于探索阶段,含  $\text{TiO}_2$  异质结的组成多样性和调变规律的系统研究是未来研究的重点。催化剂的应用主要集中在有机染料的降解,拓展其光催化应用也是未来研究的主要方向。

**关键词** 金属化合物,  $\text{TiO}_2$ , 异质结, 光催化

## Research progress on metal compound/ $\text{TiO}_2$ heterojunction photocatalytic oxidation catalyst

Wang Wenwen Li Jian Yang Lina

(College of Petrochemical Engineering, Liaoning University of Petroleum & Chemical  
Technology, Fushun 113001)

**Abstract** The preparation of heterojunction photocatalytic oxidation catalysts composed of metal compounds and  $\text{TiO}_2$  such as Bi/Ti, Ag/Ti and Cu/Ti were briefly introduced. The optical properties and photocatalytic applications of such heterojunction catalysts were reviewed highlightly. Among them, Bi/Ti heterojunctions were studied widely. Studies on  $\text{TiO}_2$  heterojunctions with other composites were still in the exploration stage. Systematic studies on the composition diversity and modulation laws of  $\text{TiO}_2$  heterojunctions were still the focus of future research. The application of catalysts mainly focused on the degradation of organic dyes, and expanding its photocatalytic applications was also the main direction of future research.

**Key words** metal compound,  $\text{TiO}_2$ , heterojunction, photocatalysis

与其他催化氧化技术相比,光催化氧化技术是一种绿色、高效的环境污染治理技术<sup>[1]</sup>。自 1972 年 Fujishima 等<sup>[2]</sup>报道了利用  $\text{TiO}_2$  单晶电极光解水的实验结果以来, $\text{TiO}_2$  半导体光催化材料由于具有无毒、成本低、氧化还原能力和耐腐蚀性能强等优点,受到了广泛关注。但作为光催化剂该材料仍存在一些缺点: $\text{TiO}_2$  的带隙较宽(3.2 eV),仅能吸收紫外光,因此对可见光的吸收利用率不高;同时  $\text{TiO}_2$  半导体的光生电子-空穴对的复合率高,所以其光催化效率低<sup>[3]</sup>。为了解决上述问题,研究者们利用金属化合物与  $\text{TiO}_2$  构建异质结结构,异质结催化剂中两种半导体的禁带宽度以及导带和价带位

置存在差异,这样在纳米粒子的耦合作用下,光生电子和空穴在带隙不同的两种半导体之间发生传输和分离,降低光生载流子的复合率,从而提高光催化效率。

笔者综述了 Bi/Ti、Cu/Ti 和 Ag/Ti 等异质结催化剂的制备方法,总结了各催化剂的结构、光学性质特点及应用,并指出未来的研究方向。

### 1 Bi/Ti 异质结催化剂

#### 1.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 异质结

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  是一种重要的金属氧化物导体,带隙为 2.8 eV,在可见光照射下可以被激发。孙伟等<sup>[4]</sup>采用共沉淀法制备了  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  催化剂,并讨论了

**基金项目:**辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划(LJQ2015062);辽宁省科学技术厅项目(20170540585);辽宁省教育厅项目(L2015296 和 L2016018);抚顺市科技计划项目(FSKJHT201376)

**作者简介:**王雯雯(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为清洁燃料生产。

**联系人:**杨丽娜(1976-),女,教授,主要研究方向为清洁燃料生产。

不同 Ti/Bi 比对罗丹明 B(RhB)降解率的影响,结果发现,当 Ti:Bi 配比为1:10 时 TiO<sub>2</sub> 与 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 间达到最佳表面积比,可以有效的吸收太阳光,达到最佳降解效果。

## 1.2 铋酸盐/TiO<sub>2</sub> 异质结

### 1.2.1 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>

自首次报道 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 在可见光下催化降解 AgNO<sub>3</sub> 水溶液制得 O<sub>2</sub> 以来<sup>[5]</sup>,Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 就作为一种光催化剂被广泛研究。Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的禁带宽度约 2.7eV,可吸收波长大于 420nm 的可见光并产生激发<sup>[6]</sup>。Shang 等<sup>[7]</sup> 采用静电纺丝法制备三维结构的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米催化剂,这种三维立体结构有助于提供较大的比表面积,同时有助于染料的吸收,因此在 30min 内对 RhB 的催化降解率可达到 100%。

### 1.2.2 BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

BiVO<sub>4</sub> 作为又一种光催化剂的研究热点<sup>[8-9]</sup>,受到了研究者的广泛关注。Ma 等<sup>[10]</sup> 采用水热法制备了系列纤维状 n-n 型 TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> 异质结材料,BiVO<sub>4</sub> 禁带宽度为 2.8eV, TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度为 3.2eV,而异质结催化剂的禁带宽度降低为 2.6eV,该材料对可见光下 MB 的光催化降解具有很好的效果。

### 1.2.3 钛酸铋/TiO<sub>2</sub>

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 复合可形成具有多种晶相结构的复合氧化物,通称为钛酸铋化合物,目前用于光催化领域的主要有以下 3 种:Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>。

Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 是一种兼具压电和铁电性能的材料<sup>[11-13]</sup>,其特殊的层状钙钛矿结构也使其具备一定的光催化能力<sup>[14]</sup>。Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 带隙为 2.5eV,当光子能量不足以激发 TiO<sub>2</sub> 的电子时,Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 的价带电子受激发跃迁到 TiO<sub>2</sub> 的导带上,TiO<sub>2</sub> 价带上产生的空穴也转移到 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 的价带上,实现电子-空穴的分离。同时,没有复合的空穴和电子扩散到表面分别与水分子、溶液中的溶解氧生成 OH<sup>-</sup> 及 O<sub>2</sub><sup>-</sup>,将有机染料氧化分解成 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 和无机小分子。黎旻等<sup>[15]</sup> 与赵巍等<sup>[16]</sup> 采用水热法制备了不同结构的 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合催化剂,并研究了不同 Bi、Ti 原子比率对催化剂活性的影响,对比两种催化剂对染料的降解率后发现,以 TiO<sub>2</sub> 为核、以 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 为壳的催化剂具有更强的降解效果,原因是铋离子扩散到了畸变的晶格中,引入掺杂能级,形成能带交错,扩散了吸收光区域。

焦绿石结构的 Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,是由 Ti—O 键和 Bi—O 键复合而成的复合氧化物,具有介电性、铁电性、压电

性和光电转换特性。Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 带隙约为 2.95eV,在可见光下具有光催化活性<sup>[17]</sup>。研究者们采用浸渍法<sup>[18]</sup> 或水热法<sup>[19]</sup> 将 TiO<sub>2</sub> 溶胶(纤维)负载于 Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 上制得了复合催化剂,光催化活性得到明显提高。但采用水热法制备的催化剂更具有生产价值,原因是制得的催化剂具备可重复使用的优势,且更易于分离、回收,而采用浸渍法制得的复合催化剂的使用寿命较短。

Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> 为典型的 Sillenite 晶体化合物<sup>[20]</sup>,具有磁光、声光、光电、压电等优点,有研究发现 Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> 纳米多晶粉体对可见光有一定的吸收<sup>[21]</sup>。Hou 等<sup>[22]</sup> 采用水热法制备的三维 Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂,对 RhB 表现出更高的催化效果。

### 1.2.4 BiOX/TiO<sub>2</sub>

BiOX(X=Cl、Br、I)也是一类非常重要的半导体催化剂,在可见光下具有一定的光催化效果<sup>[23]</sup>。BiOCl、BiOBr 和 BiOI 这 3 种催化剂的禁带宽度分别为 3.5eV、2.82eV 和 1.8eV。Tan 等<sup>[24]</sup> 采用原位沉积法制备了 BiOBr/TiO<sub>2</sub> 催化剂并研究了两种催化剂最佳质量比。Wang 等<sup>[25-26]</sup> 结合静电纺丝技术和水热法分别制备了 BiOCl/TiO<sub>2</sub> 催化剂和 BiOI/TiO<sub>2</sub> 催化剂,结果发现,在可见光下,BiOI/TiO<sub>2</sub> 对染料有较高的催化活性,原因是 BiOCl 禁带宽度太大,在可见光下(大于 420nm)不易被激发产生光生载流子,进而反应生成羟基自由基等活性物质。

### 1.2.5 其他

BaBiO<sub>3</sub> 和 BiFeO<sub>3</sub> 均是重要的钙钛矿铋系化合物,禁带宽度分别为 2.0eV 和 2.2eV,在可见光下具有催化活性<sup>[27-28]</sup>。Zeng 等<sup>[29]</sup> 采用浸渍法制得 BaBiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合催化剂,研究发现其对溶液中苯含量有降解效果。Liu 等<sup>[30]</sup> 制备了核壳型 TiO<sub>2</sub>/BiFeO<sub>3</sub> 异质结构,其中 BiFeO<sub>3</sub> 有助于减缓光生电子和孔的重组,提高了对甲基紫的降解率。

## 2 Ag/Ti 异质结催化剂

### 2.1 AgBr-TiO<sub>2</sub> 异质结

AgBr 是一种无机光敏剂,在可见光区域有很强的感光度,将 AgBr 与 TiO<sub>2</sub> 复合,可以增加 TiO<sub>2</sub> 对可见光的吸收,提高催化活性。Lan 等<sup>[31]</sup> 以共沉淀法制备出的 AgBr/TiO<sub>2</sub> 复合型光催化剂具有良好的杀菌作用,但由于催化剂易产生团聚使杀菌效率无法提高。刘只欣等<sup>[32]</sup> 采用溶胶-凝胶法合成的纳米 AgBr/TiO<sub>2</sub> 复合催化剂则有效解决了上述问

题,  $\text{TiO}_2$  与  $\text{AgBr}$  的晶界紧密接触、分散均匀, 未发生团聚现象, 同时表现了强光催化活性。

## 2.2 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 异质结

$\text{Ag}_2\text{O}$  作为一种 p 型半导体, 禁带宽度为 1.3 eV, 具有低价高效、容易制备等特点, 可与  $\text{TiO}_2$  构建成 p-n 异质结光催化剂, 实现  $\text{TiO}_2$  在可见光范围内的光谱吸收<sup>[33]</sup>。杜玉<sup>[34]</sup>结合溶胶-凝胶法和浸渍法两步联合制备了高活性、易回收的可见光响应的  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ /海泡石复合光催化剂, 以海泡石黏土为载体不仅提高了对染料的吸附性, 还有助于回收。在可见光照射下, 对甲醛也有一定的降解能力。

## 2.3 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ 异质结

$\text{Ag}_2\text{S}$  作为一种重要的硫族化合物, 具有良好的光电性能和热电性能, 被广泛应用于光伏电池、光敏电阻以及红外探测器等光电器件。纳米级  $\text{Ag}_2\text{S}$  带隙为 2.2 eV, Yadav 等<sup>[35]</sup>采用水热法制备了  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$  复合催化剂, 不仅增加了对可见光的吸收, 还具有更大的比表面积和更多的吸附位点, 提高了对 RhB 的降解率。

# 3 $\text{Cu}/\text{Ti}$ 异质结催化剂

## 3.1 $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ 异质结

研究者发现  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  界面处形成的肖特基势垒有助于加快光生载流子的输运, 提高光生电子-空穴对的分离效率<sup>[36]</sup>。武小满等<sup>[37]</sup>采用溶胶-凝胶法制备  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  异质结催化剂, 当 Cu/Ti 元素质量分数为 30% 时, 对 MB 的降解率最高。除了带隙差引起的光吸收范围的改变, 铜的掺杂还增加了  $\text{TiO}_2$  表面的氧空位, 使表面吸附氧增多, 羟基数量增加, 提高量子效率, 提高光催化效率。

## 3.2 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 异质结

$\text{Cu}_2\text{O}$  是一种带隙为 2.17 eV 的 p 型半导体, 具有低毒、价廉、较窄的能带宽度和较高的可见光吸收效率等优点, 同时,  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Cu}_2\text{O}$  之间形成的 p-n 结具有单向二极管的性质, 有利于促进空穴-电子对的分离, 增强  $\text{TiO}_2$  纳米管对可见光的吸收, 提高光催化活性<sup>[38]</sup>。Ding 等<sup>[39]</sup>采用水热法制备的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  纳米异质结, 在可见光下具有较强的降解 MB 能力。除了用于降解污染物,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  催化剂还可用于光催化制氢方面<sup>[40]</sup>, 有望解决氢能源短缺的问题。

# 4 其他金属化合物与 $\text{TiO}_2$ 的异质结催化剂

除上述金属化合物/ $\text{TiO}_2$  异质结光催化剂外,

还有少量其他金属化合物与  $\text{TiO}_2$  复合成异质结催化剂, 如表 1 所示。纳米  $\text{TiO}_2$  仅能吸收波长小于 387.5 nm 的紫外光, 而复合后的催化剂由于掺杂了窄禁带宽度的金属化合物, 导致吸收光的波长由紫外区向可见光区域扩展, 在有机物光催化降解方面表现出比单一  $\text{TiO}_2$  更高的催化活性。

表 1 其他金属化合物与  $\text{TiO}_2$  的异质结

样品	合成方法	吸光区域	降解	参考文献
$\text{CdS}/\text{TiO}_2$	水热法	<580 nm	亚甲基蓝	[41]
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	溶胶-凝胶法	<580 nm	甲基橙	[42]
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	浸渍法	<450 nm	罗丹明 B	[43]
$\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$	水热法	<630 nm	罗丹明 B	[44]
$\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$	溶胶-凝胶法	<600 nm	亚甲基蓝	[45]
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	水热法	<415 nm	苯乙醇、甲醇	[46]
$\text{NiO}/\text{TiO}_2$	溶胶-凝胶法	<432 nm	亚甲基蓝	[47]
$\text{PbS}/\text{TiO}_2$	水热法	<680 nm	甲基橙	[48]
$\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$	水热法	<428 nm	甲醇/水	[49]
$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$	共沉淀法	<675 nm	甲基橙	[50]
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	溶胶-凝胶法	<400 nm	亚甲基蓝	[51]

# 5 结语

综上所述可以发现, 向  $\text{TiO}_2$  中引入与其禁带宽度差别较大的金属化合物半导体材料可以使其吸收光波长扩展到可见光范围。就组成来看, Bi/Ti 异质结光催化剂研究较多, 但其光学性能调变规律的研究有待深入、完善; 其他含  $\text{TiO}_2$  异质结的组成虽有探索, 但还缺乏系统研究, 含  $\text{TiO}_2$  异质结的组成多样性是未来研究的主要方向。目前含  $\text{TiO}_2$  异质结主要应用于有机污染物降解, 在杀菌、制氢和脱硫领域的研究还有待探索。

## 参考文献

- [1] 赵坤.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2\text{-Pt}$  异质结光催化剂的制备及光催化性能研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2014.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [3] 林燕, 冉谷, 付川.  $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$  异质结结构光催化性能的理论研究[J]. 重庆三峡学院学报, 2016, 32(3): 57-60.
- [4] 孙伟, 刘炎, 赵瑜.  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  的制备及其光催化性能研究[J]. 安徽农学通报, 2016, 22(19): 32-34.
- [5] Kudo A, Hiji S.  $\text{H}_2$  or  $\text{O}_2$  Evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of  $\text{Bi}^{3+}$  with  $6s^2$  configuration and d<sup>0</sup> transition metal ions[J]. Chemistry Let-

- ters, 1999, 1999(10):1103-1104.
- [6] Cossette P, Loukas A, Lafrenière R G, et al. One-step hydrothermal preparation strategy for nanostructured WO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunction with high visible light photocatalytic activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 197(14): 283-288.
- [7] Shang M, Wang W, Zhang L, et al. 3D Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> hierarchical heterostructure: controllable synthesis and enhanced visible photocatalytic degradation performances[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(33): 14727-14731.
- [8] Cao Jing, Zhou C, Lin H, et al. Surface modification of m-BiVO<sub>4</sub> with wide band-gap semiconductor BiOCl to largely improve the visible light induced photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2013, 284: 263-269.
- [9] Gupta S, Singh K. Structural and optical properties of melt quenched barium doped bismuth vanadate[J]. Physica B Physics of Condensed Matter, 2013, 431(6): 89-93.
- [10] Ma Z Y, Li X B, Zhou C H, et al. TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>, a heterojunctioned microfiber with enhanced photocatalytic performance for methylene blue under visible light irradiation [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2017, 30(2): 153-160.
- [11] 王华, 任鸣放. 快速退火工艺条件下温度对 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 铁电薄膜微观结构与性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(1): 93-96.
- [12] 缪成亮, 尚成嘉, 王学敏, 等. 高 NbX80 管线钢焊接热影响区显微组织与韧性[J]. 金属学报, 2010, 46(5): 541-546.
- [13] 韩孝永. 铈、钒、钛在微合金钢中的作用[J]. 宽厚板, 2006, 12(1): 39-41.
- [14] Wang F, Wang J, Zhong X, et al. Controllable synthesis and formation mechanism of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, nano- and micro-structures by a solvothermal method[J]. Materials Letters, 2014, 121(2): 22-25.
- [15] 陈侃松, 黎旸, 田寒, 等. Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结的制备及其光催化性能[J]. 材料研究学报, 2014, 28(7): 503-508.
- [16] 赵巍, 张施盟, 王红杏, 等. 可见光响应 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 复合粉的制备及表征[J]. 机械工程材料, 2016, 40(6): 51-54.
- [17] Yao W F, Wang H, Xu X H, et al. Photocatalytic property of bismuth titanate Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [J]. Applied Catalysis A General, 2004, 259(1): 29-33.
- [18] Tao L, Chen Y, Wang H, et al. Photocatalytic degradation of gaseous benzene over TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>: a kinetic model and degradation mechanism [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(9): 873-878.
- [19] 李跃军, 曹铁平, 王长华, 等. Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纤维: 原位水热合成及光催化性能[J]. 无机化学学报, 2011, 27(10): 1975-1980.
- [20] Vogt H, Buse K, Hesse H. Growth and holographic characterization of nonstoichiometric sillenite-type crystals[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90(7): 3167-3173.
- [21] 周爱秋, 许效红, 姚伟峰, 等. Bi<sub>12</sub>Ti<sub>20</sub> 纳米粉体的制备及其光吸收特性研究[J]. 化学物理学报(英文版), 2004, 17(3): 305-308.
- [22] Hou J, Wang Z, Jiao S, et al. 3D Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>/TiO<sub>2</sub> hierarchical heterostructure: synthesis and enhanced visible-light photocatalytic activities[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1772.
- [23] An Huizhong, Du Yi, Wang Tianmin, et al. Photocatalytic properties of BiOX (X = Cl, Br, and I) [J]. Rare Metals, 2008, 27(3): 243-250.
- [24] Tan Xin, Li Xiangli, Yu Tao, et al. Preparation and Photocatalytic Activity of BiOBr/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Nanocomposites [J]. Transactions of Tianjin University, 2016, 22(3): 211-217.
- [25] Wang K, Shao C, Li X, et al. Hierarchical heterostructures of p-type BiOCl nanosheets on electrospun n-type TiO<sub>2</sub> nanofibers with enhanced photocatalytic activity[J]. Catalysis Communications, 2015, 67: 6-10.
- [26] Wang K, Shao C, Li X, et al. Heterojunctions of p-BiOI nanosheets/n-TiO<sub>2</sub> nanofibers: preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Materials, 2016, 9(2): 90.
- [27] Tang J, Zou Z, Ye J. Decomposition of acetaldehyde on a Bi-based semiconductor [J]. Research on Chemical Intermediates, 2005, 31(4): 499-503.
- [28] Li S, Lin Y H, Zhang B P, et al. Controlled fabrication of BiFeO<sub>3</sub> uniform microcrystals and their magnetic and photocatalytic behaviors[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(7): 2903-2908.
- [29] Zeng J, Zhong J, Li J, et al. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> loaded on BaBiO<sub>3</sub> toward degradation of gaseous benzene[J]. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 2015, 45(8): 1116-1120.
- [30] Liu Y, Ding S, Xu J, et al. Preparation of a p-n heterojunction BiFeO<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> photocatalyst with a core-shell structure for visible-light photocatalytic degradation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(6): 1052-1062.
- [31] Lan Y, Hu C, Hu X, et al. Efficient destruction of pathogenic bacteria with AgBr/TiO<sub>2</sub>, under visible light irradiation[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 73(3-4): 354-360.
- [32] 刘只欣, 于迎春, 刘建军, 等. AgBr/TiO<sub>2</sub> 异质结型复合可见光催化剂的制备及其光催化活性[J]. 化学研究, 2010, 21(3): 62-67.
- [33] 王威, 何皎洁, 崔福义, 等. Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 纳米线异质结的制备及可见光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(7): 1367-1371.
- [34] 杜玉. Ag<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>/海泡石复合光催化剂的制备及其可见光光催化降解有机污染物的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- [35] Yadav S K, Jeevanandam P. Synthesis of Ag<sub>2</sub>S-TiO<sub>2</sub> nanocomposites and their catalytic activity towards rhodamine B photodegradation[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 649: 483-490.
- [36] 赵鹏君, 吴荣, 侯娟, 等. 一步水热合成铜纳米颗粒负载二氧化钛复合纳米管及其可见光催化活性(英文)[J]. 物理化学学报, 2012, 28(8): 1971-1977.
- [37] 武小满, 余佳佳. CuO/TiO<sub>2</sub> 的制备及其光催化性能研究[J].



- 许昌学院学报, 2015, 34(2): 87-92.
- [38] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. Photocatalytic activity of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  heterojunctions[J]. *Catalysis Today*, 2005, 101(3-4): 315-321.
- [39] Ding R C, Fan Y Z. High efficient  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  nanocomposite photocatalyst to degrade organic pollutant under visible light irradiation[J]. *Chemistryselect*, 2018, 3(6): 1682-1687.
- [40] Liu Xiangyu, Wei Wendong, Cui Shicong, et al. A heterojunction  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{N-TiO}_2$  photocatalyst for highly efficient visible light-driven hydrogen production[J]. *Catalysis Letters*, 2016, 146(9): 1655-1662.
- [41] 万李, 冯嘉猷.  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  复合半导体薄膜的制备及其光催化性能[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(1): 95-98.
- [42] 宁青菊, 肖吴江, 武利娜.  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  异质结薄膜的制备及其光催化性能[J]. *硅酸盐通报*, 2007, 26(5): 914-917.
- [43] Mu J, Chen B, Zhang M, et al. Enhancement of the visible-light photocatalytic activity of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  nanofiber heteroarchitectures[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(1): 424-430.
- [44] Zhou W, Yin Z, Du Y, et al. Synthesis of few-layer  $\text{MoS}_2$  nanosheet-coated  $\text{TiO}_2$  nanobelt heterostructures for enhanced photocatalytic activities[J]. *Small*, 2013, 9(1): 140-147.
- [45] Xue M, Huang L, Wang J Q, et al. The direct synthesis of mesoporous structured  $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$  nanocomposite: a novel visible-light active photocatalyst with large pore size[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(18): 185604.
- [46] Yan J, Wu G, Guan N, et al.  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  heterojunctions: synthesis strategy and photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 152-153(1): 280-288.
- [47] Faisal M, Harraz F A, Ismail A A, et al. Novel mesoporous  $\text{NiO}/\text{TiO}_2$  nanocomposites with enhanced photocatalytic activity under visible light illumination[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(6): 7047-7056.
- [48] 王猛, 王洁玲, 徐卫兵, 等.  $\text{PbS-TiO}_2$  异质结/电纺纤维复合材料的制备与可见光催化降解甲基橙[J]. *沈阳化工大学学报*, 2011, 25(3): 235-238.
- [49] Bai H, Juay J, Liu Z, et al. Hierarchical  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$  nanofibers heterostructures with high efficiency in photocatalytic  $\text{H}_2$  generation[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2012, 125(3): 367-374.
- [50] Sun M, Chen G, Zhang Y, et al. Efficient degradation of azo dyes over  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  heterojunction under visible light irradiation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(7): 2897-2903.
- [51] 陈富偲, 刘元武, 何云飞.  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  介孔材料的合成及其光催化性能[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2017, 63(1): 69-74.

收稿日期: 2018-09-05

(上接第 9 页)

- [29] Bennett M D, Leo D J. Ionic liquids as stable solvents for ionic polymer transducers[J]. *Sensors & Actuators A Physical*, 2004, 115(1): 79-90.
- [30] Lee J W, Yoo Y T. Anion effects in imidazolium ionic liquids on the performance of IPMCs[J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2009, 137(2): 539-546.
- [31] Zhou D, Spinks G M, Wallace G G, et al. Solid state actuators based on polypyrrole and polymer-in-ionic liquid electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(14): 2355-2359.
- [32] Fukushima T, Asaka K, Kosaka A, et al. Fully plastic actuator through layer-by-layer casting with ionic-liquid-based bucky gel[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 117(16): 2462-2466.
- [33] Mukai K, Asaka K, Kiyohara K, et al. High performance fully plastic actuator based on ionic-liquid-based bucky gel[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(17): 5555-5562.
- [34] Lee J W, Yoo Y T. Preparation and performance of IPMC actuators with electrospun Nafion<sup>®</sup>-MWNT composite electrodes[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2011, 159(1): 103-111.
- [35] Terasawa N, Takeuchi I. Electrochemical and electromechanical properties of carbon black/carbon fiber composite polymer actuator with higher performance than single-walled carbon nanotube polymer actuator[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 123(123): 340-345.
- [36] Terasawa N, Ono N, Mukai K, et al. A multi-walled carbon nanotube/polymer actuator that surpasses the performance of a single-walled carbon nanotube/polymer actuator[J]. *Carbon*, 2012, 50(1): 311-320.
- [37] Lian H Q, Qian W Z, Estevez I, et al. Enhanced actuation in functionalized carbon nanotube-Nafion composites[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2011, 156(1): 187-193.
- [38] 沈辉, 于敏, 季宏丽, 戴振东, 裴进浩. IPMC 的力输出特性[J]. *功能材料*, 2007, 38(9): 1516-1518.
- [39] 谭湘强, 钟映春, 杨宜民. IPMC 人工肌肉的特性及其应用[J]. *高技术通讯*, 2002(1): 50-52.
- [40] 赵亚荣. IPMC 的 3D 打印技术研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- [41] 张梦. 胶囊机器人的 IPMC 驱动设计[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.
- [42] Kim B, Kim D H, Jung J H, et al. A biomimetic undulatory tadpole robot using ionic polymer-metal composite actuators[J]. *Smart Materials & Structures*, 2016, 14(6): 1-7.
- [43] Bar-Cohen Y. Electroactive polymer [EAP] actuators as artificial muscles-capabilities, potentials and challenges[C]// *Robotics 2000 and Space*, 2000, 2000: 191-202.
- [44] 郭文莎. IPMC 的制备研究及其在触觉显示器中的应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- [45] 陈洋. IPMC 驱动器及在仿人手指设计中的应用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.

收稿日期: 2018-09-26