

一种新型复合 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 光催化剂的制备及其光催化性能研究

侯晨涛 吴 彤 毛文茹 杜淑盼 宋志奇 冯馨月 左 鑫

(西安科技大学地质与环境学院,西安 710054)

摘 要 采用硅酸钠和正硅酸乙酯(TEOS)两种硅源作为先驱体,钛酸丁酯(TBOT)为钛源,氢氟酸(HF)为催化剂,在低温下合成了 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 光催化剂。通过场发射扫描电子显微镜,X 射线衍射,光致发光光谱、氮吸附-脱附量和孔径分布、紫外-可见漫反射光谱等测试,分析了合成的催化剂的微观结构、晶形变化、光吸收阈值和禁带宽度、比表面积和孔径分布、电子-空穴对的重组情况等特性。通过模拟太阳光下罗丹明 B 的降解评价了所制备催化剂的光催化活性,通过添加不同的捕获剂对其光催化机理进行了探讨。结果表明: SiO_2 的引入改变了 F-TiO_2 的微观结构和晶形,使其禁带宽度从 2.82eV 降至 2.73eV,比表面积从 $86.316\text{m}^2/\text{g}$ 增加到 $115.638\text{m}^2/\text{g}$ 。0.03g $\text{Ti}:\text{Si}=4:1$ 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 在 2h 内对 10mg/L 罗丹明 B 的降解率可达 98.3%。超氧自由基($\text{O}_2\cdot^-$)在光催化过程中起主要作用。

关键词 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$, 罗丹明 B, 光催化性能, 捕获实验

Preparation and property of novel $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ composite photocatalyst

Hou Chentao Wu Tong Mao Wenru Du Shupan Song Zhiqi Feng Xinyue Zuo Xin

(College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710045)

Abstract Sodium silicate and tetraethyl orthosilicate (TEOS) were used as Si precursors, butyl titanate (TBOT) as titanium source, and hydrofluoric acid (HF) as catalyst to synthesize $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ photocatalysts at low temperature. The microstructure, crystal shape change, absorption threshold and forbidden band width, specific surface area and pore size distribution, recombination of electron-hole pairs of the as-prepared catalysts were measured by field emission scanning electron microscopy, X-ray diffraction, photoluminescence spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption amount and pore size distribution, UV-visible diffuse reflectance spectroscopy characterization tests. The photocatalytic activity of the catalyst was evaluated by photocatalytic degradation of rhodamine B under simulated sunlight. The photocatalytic mechanism was investigated by adding different capture agents. The results shown that the surface fluorination and the introduction of SiO_2 changed the microstructure and crystal form of F-TiO_2 . The addition of SiO_2 reduced the forbidden band width of the photocatalyst from 2.82eV to 2.73eV, and the specific surface area increased from $86.316\text{m}^2/\text{g}$ to $115.638\text{m}^2/\text{g}$. The degradation of 10mg/L rhodamine B for 0.03g $\text{Ti}:\text{Si}=4:1$ $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ catalyst can be as high as 98.3% in 2h. The superoxide radical ($\text{O}_2\cdot^-$) played a major role in photocatalytic activity.

Key words $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$, rhodamine B, photocatalytic performance, capture experiment

TiO_2 作为最重要的光催化纳米材料之一,由于其成本低、无毒、稳定性高、光活性、易于制备等特性而备受关注^[1],然而,宽能带间隙(3.1~3.2eV)和高电子-空穴复合的固有缺陷限制了其在太阳或可见光下的应用。为了克服上述缺点,研究新型 TiO_2 基光催化材料迫在眉睫。国内外研究方向主要体现在两个方面:一是改变其晶相,孔径和壳厚度的形

态^[2-3],另一方面是引入外部组分^[4]进行化学改性以减小其带隙或抑制其电子-空穴复合。前者的主要目的是提高污染物的吸附容量和 TiO_2 的比表面积,但并不能改变光催化剂对紫外线的依赖,相比之下,后者不仅可以增加 TiO_2 的光催化性能,还可以通过开发负载型光催化剂和掺杂元素^[5-6]来改变 TiO_2 对可见光区域的 UV 依赖性。 SiO_2 除了是一

基金项目:陕西省工业攻关项目(2014GY2-07);陕西省教育厅项目(15JK1460)

作者简介:侯晨涛(1976-),女,博士,硕士研究生导师,副教授,主要从事环境材料研究。

种非常稳定和无毒的介质外,还有利于有机分子转移到活性位点^[7]和 TiO₂ 颗粒的分散^[8]。其中,负载 SiO₂ 增加了表面吸附水和羟基的量,从而在 SiO₂-TiO₂ 混合体系中表现出更好的光催化性能。到目前为止,已经提出了许多制备 SiO₂-TiO₂ 的技术,例如催化水解、SiO₂ 表面接枝钛醇盐、共沉淀、浸渍、化学气相沉积和水热条件下的水解等^[9]方法。本研究在低温下合成了一种表面氟化的 SiO₂/TiO₂ 微球,首次采用硅酸钠和正硅酸乙酯(TEOS)作为硅源,通过控制 Ti:Si 摩尔比、不同催化剂投加量得到不同复合比例的 SiO₂/F-TiO₂ 复合光催化剂,对样品形貌和微观结构、元素组成和含量、晶体结构、电子-空穴对的复合情况、比表面积和孔径分布、紫外-可见吸收等特性进行测试和表征。通过在实验过程中测试罗丹明 B 的浓度变化来评估其光催化活性,并通过添加捕获剂对其光催化机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸丁酯(TBT, C₁₆H₃₆O₄Ti)、硅酸钠(Na₂SiO₃·9H₂O)、乙酰胺(CH₃CONH₂)、无水乙醇(EtOH, CH₃CH₂OH),天津市北联精细化学品开发有限公司;甲醇(CH₃OH)、氢氟酸(HF)、罗丹明 B(C₂₈H₃₁ClN₂O₃),天津市富宇精细化工有限公司;正硅酸乙酯[TEOS, (C₂H₅)₄Si, 天津市大茂化学试剂厂;乙二醇(EG, C₂H₆O), 广东省化学试剂工程技术研究开发中心;氨水(NH₃), 郑州派尼化学试剂厂;对苯二甲酸(C₈H₆O₄), 天津市光复精细化工研究所;对苯醌(C₆H₄O₂), 上海麦克林生物制药有限公司;以上试剂均为分析纯;实验用水为超纯水。

1.2 催化剂制备

SiO₂ 溶胶的制备:2mL 硅酸钠溶液中加入 0.5mL TEOS、一滴乙二醇和 1g 乙酰胺,搅拌均匀。

F-TiO₂ 溶胶的制备:量取 3.6mL 无水乙醇加入到 4.2mL 钛酸丁酯中,记为溶液 A;3.6mL 无水乙醇加入 21.4mL 蒸馏水中,同时加入 1.4mL HF,记为溶液 B;A 溶液逐滴加入到 B 溶液中,滴速控制在每秒 2—3 滴,得到 F-TiO₂ 溶胶。按照 $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=1:0, 2:1, 4:1, 6:1$ 将两种溶胶进行复合,于磁力搅拌器中低速搅拌 30min,混合均匀,加入氨水溶液调节 pH 至 6 左右使其迅速凝胶,再于室温密封陈化 2d 后,放入聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜

中 100℃ 水热反应 2h,用去离子水与乙醇反复洗涤 3 次,再经 100℃ 干燥、研磨后制备出不同复合比例的 F-SiO₂/TiO₂ 白色光催化剂材料。

1.3 催化剂表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, XD-2 型,北京普析通用仪器有限公司)分析催化剂样品的晶体结构,操作电压 36.0kV,电流 20.0mA, X 射线管目标 Cu 靶,扫描范围 10.00~80.00°,连续扫描,扫描速度为 4.00mm/min,采样间距为 0.02°,时间为 0.02s;采用扫描电子显微镜(SEM, JSM7500F 型,日本电子株式会社)观测催化剂样品的表面形貌及催化剂的元素组成。操作电压为 5~20kV,放大倍数在 1~20 万倍;采用有积分球的紫外-可见分光光度计(TU-1901 型,北京普析通用仪器有限责任公司)进行固体紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)测试,扫描波长范围 230~850nm,以 BaSO₄ 作参比;采用具有 Xe 灯的荧光分光光度计(Hitachi F-7000 型,日本日立公司)进行光致发光光谱(PL)分析,研究材料的电子空穴复合特性,激发波长为 325nm;采用孔径分析仪(ASAP2460 型,美国 Micromeritics 公司)测量材料的比表面积和孔径分布,并使用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算其表面积(S_{BET})。

1.4 光催化活性测试

以距液面 30cm 的 300W 氙灯模拟太阳光,考察光照下对罗丹明 B 的降解来评价样品的光催化活性。光反应瓶为 200mL 双层玻璃反应器,内层为反应溶液,外层通冷却水。一定量不同比例的复合催化剂分散在 100mL 10mg/L 罗丹明 B 溶液中,在避光条件下磁力搅拌 30min,使反应物在催化剂表面达到吸附平衡,然后启动光源降解。每隔 30min 抽取反应液 4mL 以 10000r/min 转速离心分离 10min。上清液用可见分光光度计(TU-1810SPC 型,北京普析通用仪器有限公司)在 554nm 处测定吸光度,根据郎伯-比尔定律计算罗丹明 B 的浓度。

1.5 自由基捕获实验

通过引入对苯二甲酸^[10]、甲醇^[11]和对苯醌^[12],分别捕获羟基自由基(·OH)、空穴(h⁺)和超氧自由基(O₂·⁻)的实验来检测催化剂自由基。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 F-TiO₂ 和不同复合比例的 SiO₂/F-

TiO_2 光催化剂的 XRD 谱图。由图可知,所有 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 复合催化剂在 25.303° 、 37.792° 、 48.035° 、 53.884° 、 55.059° 和 62.683° 处有明显的特征峰,与锐钛矿 TiO_2 (PDF # 99-0008) 对应^[13],且所有 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 复合催化剂在这些位置的衍射出峰均低于 F-TiO_2 。另外,所有 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 复合催化剂在 $2\theta = 15.228^\circ$ 、 21.136° 、 28.614° 处分别出现了 SiO_2 (PDF # 44-1394) 的特征峰,说明 Si 和 Ti 已经成功复合,但相对于 TiO_2 , SiO_2 峰强很低,说明其主要以无定形形式存在。

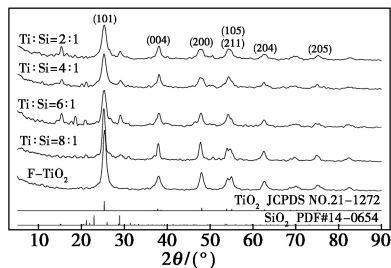


图1 F-TiO_2 和不同复合比例 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 光催化剂的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图2为 F-TiO_2 和不同复合比例 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 光催化剂的 SEM 图,以及 $\text{Ti:Si} = 4:1$ 时 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 的 EDS 能谱图。

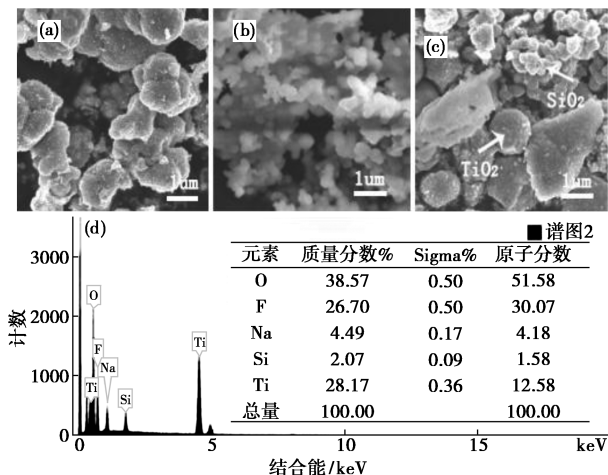


图2 F-TiO_2 和 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 的 SEM 图(a—c)和 $\text{Ti:Si} = 4:1$ 时 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 的 EDS 能谱图(d, 插图为元素含量)

[(a) F-TiO_2 ; (b) SiO_2 ; (c) $\text{Ti:Si} = 4:1$]

由 SEM 图可见, F-TiO_2 (800~900nm 的球型粒子) 表面均匀负载上了 SiO_2 (20~50nm 的球型粒子)。从图 2(d) 中可以看出, $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 复合催化剂含有元素 Si、O、F、Ti, 说明 SiO_2 与 F-TiO_2 已成功复合。

2.3 UV-Vis DRS 分析

图3为 F-TiO_2 和 $\text{Ti:Si} = 4:1$ 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$

的 UV-Vis DRS 吸收光谱图和带隙能谱图。一般锐钛矿 TiO_2 的吸收边在 376nm 附近^[14-15], 由图可见, F-TiO_2 的吸收阈值在 410nm 附近, 而 $\text{Ti:Si} = 4:1$ 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 的吸收阈值在 450nm 附近, 红移明显, 红移的原因可能是因为原位 Ti-O-Si 化学键的形成。经计算 $\text{Ti:Si} = 4:1$ 的禁带宽度 E_g 为 2.73eV, 低于 F-TiO_2 的 2.82eV, 表明其更易于利用太阳光。

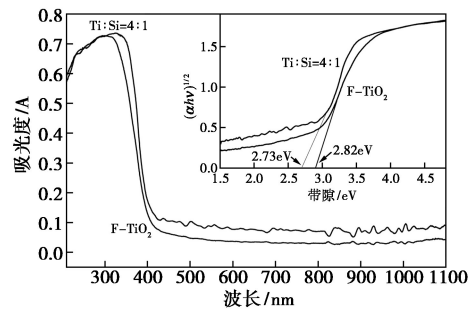


图3 F-TiO_2 和 $\text{Ti:Si} = 4:1$ 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 的 UV-Vis DRS 吸收光谱图

(插图为 F-TiO_2 和 $\text{Ti:Si} = 4:1$ 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 的带隙能谱图)

2.4 PL 分析

图4为 F-TiO_2 和 $\text{Ti:Si} = 4:1$ 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 的 PL 谱图。

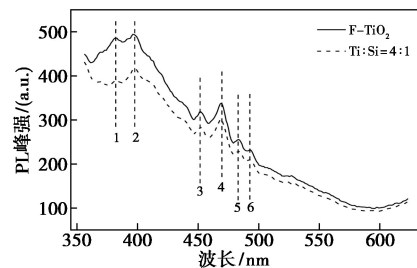


图4 F-TiO_2 和 $\text{Ti:Si} = 4:1$ 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 的 PL 谱图

由图可见, 以 382.2nm (峰1) 和 396.2nm (峰2) 为中心的宽发射带归因于在锐钛矿激光发射边界附近捕获的自由激发电子^[16], 在 452.2 (峰3) 和 469.2nm (峰4) 附近的两个宽发射带分别代表表面状态和氧空位^[17]。以 483.2nm (峰5) 和 493.2nm (峰6) 为中心的宽发射带归因于锐钛矿相位^[18]。因此, $\text{Ti:Si} = 4:1$ 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 的 PL 峰强低于 F-TiO_2 , 表明其电子空穴的重组率较低, 可以有更高的光催化活性。

2.5 BET 分析

图5为 F-TiO_2 和 $\text{Ti:Si} = 4:1$ 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 复合催化剂的氮气吸附-解吸等温线和 BJH 孔径分布情况。根据 IUPAC 分类, F-TiO_2 和 $\text{Ti:Si} = 4:1$

的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 均为典型的 IV 型等温线^[19], 表明制得的催化剂是典型的介孔材料。当 Ti:Si 从 0 增加到 4 时, 光催化剂的比表面积从 $86.316\text{m}^2/\text{g}$ 增加到 $115.638\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔容和孔径却呈相反的趋势, 主要归因于在复合过程中中孔和大孔的数量减小, 大的比表面积提供了更多的吸附位点和参与罗丹明 B 的光催化反应中心。

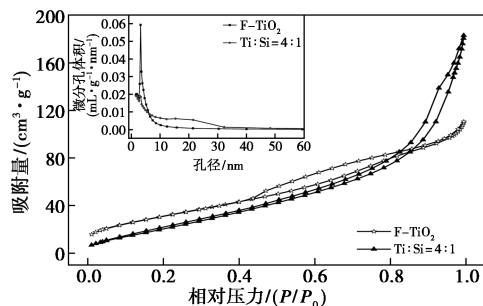


图 5 F-TiO_2 和 Ti:Si=4:1 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 复合催化剂的氮气吸附-脱附等温线图

(插图为 F-TiO_2 和 Ti:Si=4:1 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 的孔径尺寸分布图)

2.6 光催化性能分析

不同复合比例 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 光催化剂对罗丹明 B 溶液的降解曲线见图 6。由图可见, 没有催化剂加入时, 在光照下, 罗丹明 B 溶液浓度变化不大; 在加入催化剂后的暗反应 0.5 h 内, F-TiO_2 仅使其浓度降低了 4.8%, $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 复合催化剂也仅使其浓度降低了 1%~2.9%, 说明催化剂的吸附很少。启动光源后, 罗丹明 B 溶液浓度下降加快, 尤其是 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 的加入使罗丹明 B 降解速率明显增加, 反应 2 h 后, 去除率达到 98.3%。而在葛金龙等^[20]的研究中, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料对罗丹明 B 的最佳降解效果在 2 h 内仅达到 86%。结合前面 UV-Vis、BET、PL 等测试结果, 可分析出本研究中 SiO_2 的加入不仅增强了折射或衍射效应, 使更多的光被引导到 F-TiO_2 催化剂的内表面^[21], 还增加了

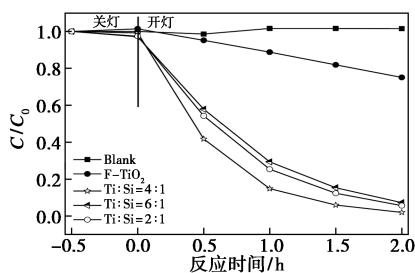


图 6 F-TiO_2 和不同复合比例 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 光催化剂对罗丹明 B 溶液的降解曲线图

光催化剂的比表面积、降低了禁带宽度及电子-空穴对的复合, 使光催化性能显著提升。

不同投加量 Ti:Si=4:1 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 光催化剂对罗丹明 B 溶液的降解曲线见图 7。由图可见, 当催化剂的投加量分别为 40 mg 和 50 mg 时, 吸附作用大于 30 mg 时的吸附作用, 并且降解效果基本与 30 mg 一致, 说明适宜的吸附量才有利于光降解。

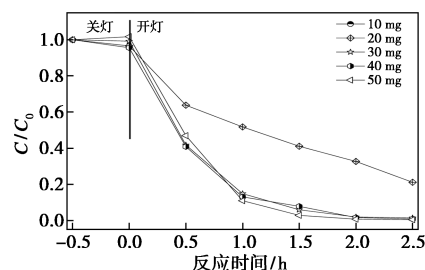


图 7 不同投加量的 Ti:Si=4:1 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 光催化剂对罗丹明 B 的降解曲线图

2.7 罗丹明 B 溶液的降解机理分析

图 8 为 Ti:Si=4:1 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 光催化剂降解罗丹明 B 的 UV-Vis 吸收光谱图。

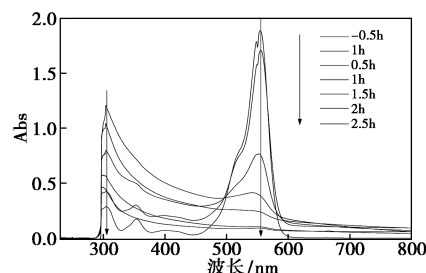


图 8 Ti:Si=4:1 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$

光催化剂降解罗丹明 B 的 UV-Vis 吸收光谱图

由图可见, 554 nm 处的宽吸收峰对应罗丹明 B 中的苯氨基发色团, 300 nm 处的吸收峰对应罗丹明 B 分子中的苯环^[22]。随着反应时间的增加, 罗丹明 B 的两个吸收峰强度均迅速下降, 表明罗丹明 B 的苯氨基和苯环迅速被破坏, 催化剂有很强的光催化氧化能力。另外, 554 nm 处的吸收峰位置发生了蓝移, 说明降解过程发生了脱乙基反应^[23-24]。

捕获剂对苯二甲酸可与羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 结合, 甲醇可与空穴 (h^+) 结合, 对苯醌可与超氧自由基 ($\text{O}_2\cdot^-$) 结合^[25], 降低了催化剂的活性。一系列捕获剂在 Ti:Si=4:1 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 光催化剂上对罗丹明 B 溶液的降解曲线见图 9。由图可见, 光反应 2.5 h 时, 发现加入 1,4-对苯醌的样品催化效力明显减弱, 根据减弱的程度判定起作用的活性基

团作用大小依次为超氧自由基($\text{O}_2 \cdot^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、空穴(h^+),空穴只起到微量作用。

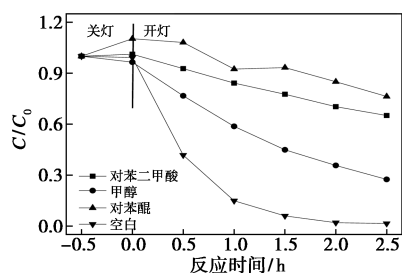


图9 一系列捕获剂在 $\text{Ti}:\text{Si}=4:1$ 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 光催化剂上对罗丹明 B 溶液的降解曲线图

3 结论

在低温下成功合成了 F-TiO_2 和 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 复合催化剂。结果表明,表面氟化和 SiO_2 的引入改变了 TiO_2 的微观结构和晶形,增强了折射和衍射效应,使更多的光被引导到 TiO_2 催化剂的内表面; SiO_2 的加入使光催化剂的禁带宽度从 2.82eV 降至 2.73eV; SiO_2 的加入进一步降低了电子空穴的重组率;光催化剂的比表面积从 $86.316\text{m}^2/\text{g}$ 增加到 $115.638\text{m}^2/\text{g}$,孔径大小却成相反趋势。30mg $\text{Ti}:\text{Si}=4:1$ 的 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 光催化剂的光催化性能与 F-TiO_2 相比,对 10mg/L 罗丹明 B 的降解效果在 2h 左右提升到 98.3%,基本实现了对罗丹明 B 的降解。 $\text{SiO}_2/\text{F-TiO}_2$ 光催化剂较 F-TiO_2 对罗丹明 B 具有更优异的光催化降解性能。超氧自由基($\text{O}_2 \cdot^-$)在光催化活性中起主要作用。

参考文献

- [1] Nunes D, Pimentel A, Santos L, et al. Photocatalytic TiO_2 nanorod spheres and arrays compatible with flexible applications[J]. Catalysts, 2017, 7(2): 60.
- [2] Zhang Ying, Chen Juanrong, Tang Hua, et al. Hierarchically-structured $\text{SiO}_2\text{-Ag}@\text{TiO}_2$ hollow spheres with excellent photocatalytic activity and recyclability[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 354: 17-26.
- [3] Wan Hengcheng, Yao Weitang, Zhu Wenkun, et al. Fe-N co-doped $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ yolk-shell hollow nanospheres with enhanced visible light photocatalytic degradation[J]. Applied Surface Science, 2018, 444: 355-363.
- [4] Xie Chong, Yang Shenghui, Shi Jianwen, et al. Highly crystallized C-doped mesoporous anatase TiO_2 with visible light photocatalytic activity[J]. Catalysts, 2016, 6: 117.
- [5] Zhang Ying, Zhao Zhiyuan, Chen Juanrong, et al. C-doped hollow TiO_2 spheres: in situ synthesis, controlled shell thick-

- ness, and superior visible-light photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 715-722.
- [6] Zhang Ying, Chen Juanrong, Li Hua, et al. High photocatalytic activity of hierarchical $\text{SiO}_2@\text{C}$ -doped TiO_2 hollow spheres in UV and visible light towards degradation of rhodamine B[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 340: 309-318.
- [7] Minero C, Catozzo F, Pelizzetti E. Role of adsorption in photocatalyzed reactions of organic molecules in aqueous titania suspensions[J]. Langmuir, 1992, 8(2): 481-486.
- [8] Cheng S, Tsai S, Lee Y. Photocatalytic decomposition of phenol over titanium oxide of various structures[J]. Catalysis Today, 1995, 26(1): 87-96.
- [9] Pal A, Jana T, Chatterjee K. Silica supported TiO_2 nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 76: 353-357.
- [10] Bera S, Rawal S, Kim H, et al. Novel coupled structures of $\text{FeWO}_4/\text{TiO}_2$ and $\text{FeWO}_4/\text{TiO}_2/\text{CdS}$ designed for highly efficient visible-light photocatalysis[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(12): 9654-9663.
- [11] Koči K, Relia M, Edelmánová M, et al. Photocatalytic hydrogen production from methanol over Nd/TiO_2 [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 366: 55-64.
- [12] Stets S, Amaral B, Schneider J S, et al. Antituberculosis drugs degradation by UV-based advanced oxidation processes[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 353: 26-33.
- [13] 陈秀琴, 张兴旺, 雷乐成. F 掺杂 TiO_2 纳米管阵列可见光催化活性和电子结构[J]. 无机材料学报, 2011, 26(4): 369-374.
- [14] Police A, Basavaraju S, Valluri D, et al. CaFe_2O_4 sensitized hierarchical TiO_2 photo composite for hydrogen production under solar light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 247: 152-160.
- [15] Sun Hongqi, Zhou Guanliang, Liu Shizhen, et al. Visible light responsive titania photocatalysts codoped by nitrogen and metal (Fe, Ni, Ag, or Pt) for remediation of aqueous pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 231: 18-25.
- [16] Hou Chentao, Liu Wenli. $\text{OH-TiO}_2/\text{TiOF}_2$ nanohybrids and their enhanced solar light photocatalytic performance[J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(6): 172005.
- [17] Wang Huan, Yi Guobin, Tan Miao, et al. Initial reactant controlled synthesis of double layered TiO_2 nanostructures and characterization of its spectra of absorption and photoluminescence[J]. Materials Letters, 2015, 148: 5-8.
- [18] Li F, Li X. Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 228: 15-27.