

# BiOBr/石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜的制备及光电化学性能研究

苑小娇, 孙明轩\*, 郑 朝

(上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620)

**摘要:**通过水热处理 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列和氧化石墨烯制备石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管薄膜材料,并进一步连续离子沉积 BiOBr 来制备 BiOBr/石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜材料。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线电子能谱和紫外-可见漫反射光谱等测试手段对所得样品的物相组成、表面形貌及元素形态和光吸收性能等进行表征。结果表明, TiO<sub>2</sub> 纳米管的表面成功负载了石墨烯和 BiOBr 纳米片。紫外-可见漫反射吸收光谱表明, BiOBr 和石墨烯共同修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的吸收带边发生明显红移,其可见光吸收性能明显提高。光电化学性能测试表明, BiOBr 和石墨烯的共同修饰有效提高了 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光电流、光电压和光电转换效率。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 纳米管; 石墨烯; BiOBr; 协同修饰; 光电化学性能

**中图分类号:** O649.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)07-0156-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.07.032

## Preparation of BiOBr/graphene/TiO<sub>2</sub> nanotube array film and its photoelectrochemical performance

YUAN Xiao-jiao, SUN Ming-xuan\*, ZHENG Zhao

(School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Graphene/TiO<sub>2</sub> nanotube array film materials, prepared by hydrothermal treatment of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and graphene oxide, are further decorated with BiOBr via a successive ion deposition to construct BiOBr/graphene/TiO<sub>2</sub>, a kind of ternary composite nanotube array film materials. The phase composition, surface morphology, chemical states of elements and optical adsorption property of the as-prepared samples are characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray electron spectroscopy (XPS) and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). The results disclose that graphene and BiOBr nanosheets are successfully loaded on the surface of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. A red-shift of the absorption edge and enhanced light absorption intensity in the UV-Vis DRS are observed for the prepared BiOBr/graphene/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in comparison with TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and graphene/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. Moreover, the photoelectrochemical and electrochemical detection results indicate the co-modification of BiOBr and graphene improves the photocurrent, open circuit potential, and photo-conversion efficiency of TiO<sub>2</sub> nanotube.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> nanotubes; graphene; BiOBr; co-modification; photoelectrochemical performance

随着工业和社会的发展,能源危机和环境污染成为人类亟待解决的两大问题。半导体光催化技术是一种在解决这两大问题方面具有巨大的应用潜力的绿色技术。近年来,二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)由于化学性能稳定、价廉及无毒等特性,被广泛应用于半导体光催化方面的研究<sup>[1-3]</sup>。然而, TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度较大、光生电子和空穴极易复合,降低了其对太阳光的利用率<sup>[4-5]</sup>。因此,人们通过多种方法修饰改良 TiO<sub>2</sub>,以拓宽其光响应范围并提升光生电子和空穴的分离效率,如暴露晶面<sup>[6]</sup>、化学掺杂<sup>[7-8]</sup>和半导体复

合<sup>[9-10]</sup>等。石墨烯是一种具有巨大的表面积和超导电性的蜂窝状二维碳材料,因此,用石墨烯修饰二氧化钛可有效地提高电子传输速度,减少电子-空穴对的复合,从而有效地提高材料的光电化学和光电转换性能<sup>[11-12]</sup>。另外,将 TiO<sub>2</sub> 与具有合适能带结构的半导体材料复合也是提高 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的有效方法。卤氧铋(BiOBr)是一种窄带隙层状半导体(2.7 eV),在光电化学和光催化领域具有广阔的应用前景<sup>[13-14]</sup>。BiOBr 与 TiO<sub>2</sub> 的能带结构匹配,可有效地拓展 TiO<sub>2</sub> 的光吸收至可见光区,表现出优

收稿日期:2018-10-21;修回日期:2019-05-15

基金项目:上海工程技术大学人才计划(2018RC082017);上海市教育委员会科研创新项目(15ZZ092);光催化能源与环境国家重点实验室开放项目(SKLPEE-KF201710),福州大学;上海工程技术大学研究生创新项目(17KY0508)

作者简介:苑小娇(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为先进功能材料的制备及光电化学和光催化性能研究, yuanxiaojiao0713@163.com;孙明轩(1983-),男,博士,副教授,主要研究方向为纳米功能材料的制备、修饰及光电化学和光催化性能研究,通讯联系人, mingxuansun@sues.edu.cn。

越的光吸收和光催化性能<sup>[15-16]</sup>。

近几年,多元共修饰改性 TiO<sub>2</sub> 成为半导体光催化领域的研究热点之一,如 MoS<sub>2</sub>/CdS/TiO<sub>2</sub><sup>[17]</sup>、Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/N-TiO<sub>2</sub><sup>[18]</sup>、C/N/S/TiO<sub>2</sub><sup>[19]</sup> 等。多元共修饰物质间的协同效应能够更好地提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。基于石墨烯优异的导电性和较大的比表面积以及 BiOBr 的可见光响应和与 TiO<sub>2</sub> 匹配的能带结构,设计构建了石墨烯和 BiOBr 共修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米管三元复合材料,提高了 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光电化学和光催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

Ti 片(质量分数为 99.6%)、石墨粉、溴化钾(KBr,分析纯,质量分数为 99.0%)、硝酸铋五水合物(Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O,分析纯,质量分数为 99.0%),阿拉丁试剂公司生产;氧化石墨烯(GO)和有序 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列分别采用 Hummers 法<sup>[20]</sup>和恒电位阳极氧化法制备<sup>[21]</sup>。

### 1.2 BiOBr/石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备

#### 1.2.1 水热法合成石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列复合材料

将 3 mL 0.4 mol/mL 的 GO 溶液加入到 72 mL 的去离子水中,搅拌 30 min,转移至 100 mL 的聚四氟乙烯水热反应釜中,再将 65 mm×20 mm 的 Ti 片

放到水热反应釜中,在 200℃ 下水热处理 24 h。将得到的样品用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次后,在 70℃ 下干燥 3 h,即可得到石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管,记为 G-TNTAs。水热的目的是将氧化石墨烯还原,同时使 TiO<sub>2</sub> 纳米管晶化。作为对比,将同样大小阳极氧化的 Ti 片浸入含有 75 mL 去离子水的水热反应釜中,200℃ 下保持 24 h,洗涤后的样品记为 TNTAs。

#### 1.2.2 连续离子沉积法制备 BiOBr/石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管材料

将 1 mmol Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 溶于 20 mL 去离子水中,搅拌 30 min,使 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 均匀分散在水中,获得乳浊液 A。将 1 mmol KBr 溶解于 20 mL 去离子水中获得溶液 B,上述 2 种溶液均放置在 40℃ 水浴中。将石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管复合材料首先浸入溶液 A 中 2 min,并用无水乙醇冲洗,然后再浸入溶液 B 中 2 min,并用无水乙醇冲洗,上述操作重复 2 次,即可得到 BiOBr/石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管材料,标记为 BG-TNTAs。清洗的目的是去除物理吸附在 TiO<sub>2</sub> 纳米管上过量的离子。

### 1.3 样品表征

利用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 多功能 X 射线粉晶衍射仪(Cu 靶,40 kV,40 mA)对所得样品进行 XRD 测试分析。利用扫描电子显微镜 SEM(JEO LJ SM-700F,日本)观察分析样品的形貌。采用美国 PHI 公司生产的 PHI 5000C ESCA 系

(上接第 155 页)

- [14] Wang L, He X, Li J, *et al.* Nano-structured phosphorus composite as high-capacity anode materials for lithium batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(36): 9034-9037.
- [15] Qian J, Qiao D, Ai X, *et al.* Reversible 3-Li storage reactions of amorphous phosphorus as high capacity and cycling-stable anodes for Li-ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(71): 8931-8933.
- [16] Wang Y, Su F, Wood C D, *et al.* Preparation and characterization of carbon nanospheres as anode materials in lithium-ion secondary batteries[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(7): 2294-2300.
- [17] Pulis J, Wilson S A, Holter D. Degradation of cellulose acetate-based materials: A review[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, 19(1): 152-165.
- [18] Hamzah Y, Umar L. Preparation of creating active carbon from cigarette filter waste using microwave-induced KOH activation [C]. *Journal of Physics; Conference Series*, Conference IOP Publishing Ltd, 2017, 853: 012027.
- [19] Zaug J M, Soper A K, Clark S M. Pressure-dependent structures of amorphous red phosphorus and the origin of the first sharp diffraction peaks[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 890-899.
- [20] Puziy A M, Poddubnaya O I, Martinez-Alonso A, *et al.* Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties[J]. *Carbon*, 2002, 40(9): 1493-1505.
- [21] Puziy A M, Poddubnaya O I, Martinez-Alonso A, *et al.* Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin [J]. *Carbon*, 2005, 43(14): 2857-2868.
- [22] Wang Y, Tian L, Yao Z, *et al.* Enhanced reversibility of red phosphorus/active carbon composite as anode for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 163: 71-76.
- [23] Li W, Yang Z, Jiang Y, *et al.* Crystalline red phosphorus incorporated with porous carbon nanofibers as flexible electrode for high performance lithium-ion batteries [J]. *Carbon*, 2014, 78: 455-462.
- [24] Marino C, Boulet L, Gaveau P, *et al.* Nanoconfined phosphorus in mesoporous carbon as an electrode for Li-ion batteries: Performance and mechanism [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(42): 22713-22720.
- [25] Marino C, Debenetti A, Fraise B, *et al.* Activated-phosphorus as new electrode material for Li-ion batteries [J]. *Electrochemical Communications*, 2011, 13(4): 346-349. ■

统的 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试样品的元素组成 ( $Mg$  靶, 高压 14.0 kV, 功率 250 W), 所有元素的电子结合能均以  $C1s$  (284.6 eV) 为基准。采用日本岛津公司生产的紫外-可见漫反射衍射仪 (UV-3600) 检测样品的光学性能。

#### 1.4 光电化学性能测试

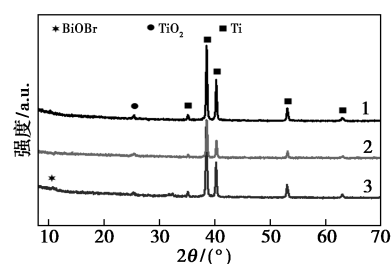
所用仪器主要有上海辰华仪器公司生产的 CHI660E 电化学工作站和北京畅拓科技有限公司生产的 500W 氙灯 (CHF-XM-500W)。采用三电极体系在特制的带石英窗口的电解槽中进行材料的光电化学性能测试, 分别以 TNTAs、G-TNTAs 和 BG-TNTAs 纳米管阵列薄膜为工作电极, 铂丝为对电极, 甘汞电极为参比电极, 在 0.5 mol/L  $Na_2SO_4$  电解液中进行测试。通过光强计 (FZ-A, 北京师范大学光电仪器厂生产) 测得模拟太阳光的光强为  $80 \text{ mW/cm}^2$ 。进行的电化学和光电化学测试主要有光电流 ( $i-t$  曲线)、光电压 ( $v-t$  曲线)、电流-电压 ( $I-V$ ) 曲线、Mott-schotty 曲线和电化学阻抗 (EIS)。光照与暗态以 50 s 的时间间隔交替进行, 最后以暗态结束。Mott-schotty 曲线和阻抗在暗态条件下进行。交流阻抗谱测试的频率范围 0.1 Hz ~ 100 kHz, 以上测试均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

利用 XRD 分析样品的物相组成和晶体结构, 结果如图 1 所示。

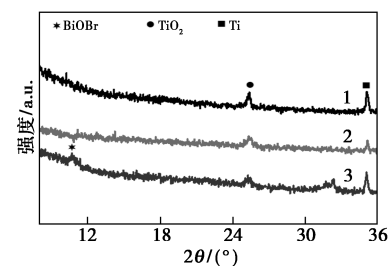
从图 1 (a) 中可以看出, TNTAs、G-TNTAs 和 BG-TNTAs 的衍射峰位于  $2\theta$  35.14°、38.48°、40.21°、52.99° 和 62.94°, 分别对应金属 Ti 的 (100)、(002)、(101)、(102) 和 (110) 晶面 (JCPDF No. 00-044-1294)。金属 Ti 的衍射峰均清晰且尖锐, 表明在 Ti 基底上制备的半导体薄膜比较薄。另外, 3 种样品的 XRD 图谱中,  $2\theta$  位于 25.4° 处的衍射峰对应于锐钛矿相  $TiO_2$  的 (101) 晶面 (PDF no. 01-083-2243), 表明 3 种样品中  $TiO_2$  为锐钛矿晶型。样品 TNTAs 和 G-TNTAs 的 XRD 衍射峰几乎没有区别, 而 BG-TNTAs 在 10.9° 处出现较弱的衍射峰, 对应于 BiOBr 的 (001) 晶面 (JCPDS no. 01-085-0862), 这是由于复合材料中 BiOBr 的量较少。由图 1 (b) 可以观察到 BiOBr 的 (001) 晶面和  $TiO_2$  (101) 晶面对应的特征衍射峰, 表明  $TiO_2$  纳米管上成功负载了 BiOBr 纳米片。

由图 1 (c) 及其插图可以看出, 水热处理前的 TNTAs 是高度有序和均匀的孔隙结构, 管的底部封



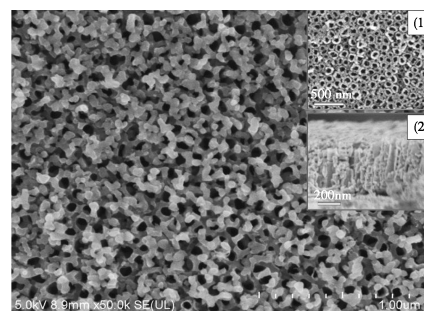
1—TNTAs; 2—G-TNTAs; 3—BG-TNTAs

(a) 样品的 XRD 图

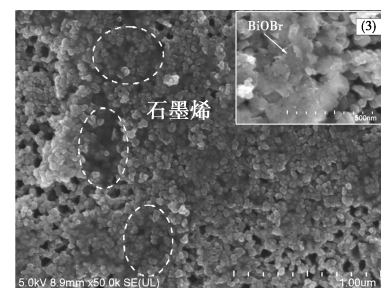


1—TNTAs; 2—G-TNTAs; 3—BG-TNTAs

(b) 样品在  $2\theta=8\sim 36^\circ$  范围的 XRD 放大图



(c) TNTAs 微观形貌 [插图 (1)、(2) 分别为水热处理前的  $TiO_2$  纳米管形貌图]

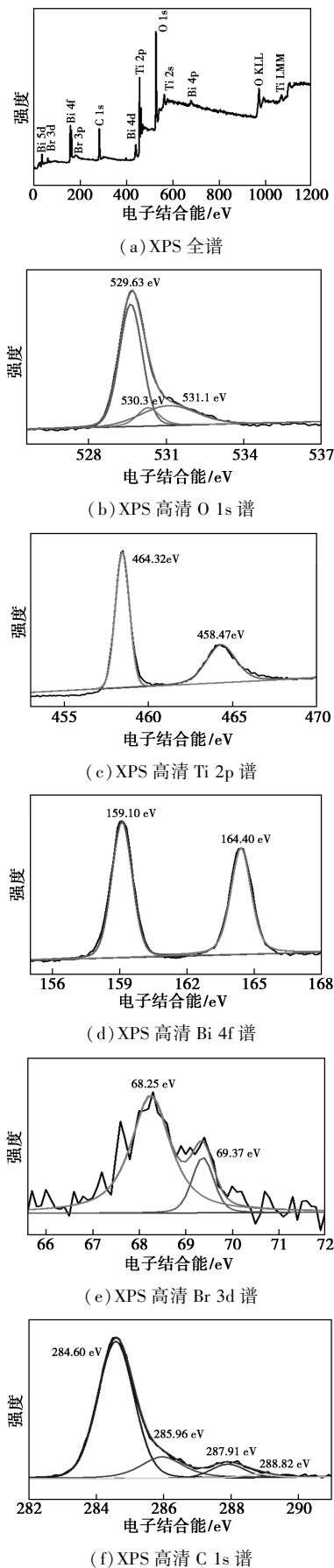


(d) BG-TNTAs 微观形貌 [插图 (3) 为 (d) 的放大图]

图 1 样品的 XRD 图谱和 SEM 图

口, 顶部开口, 纳米管阵列清晰可见, 纳米管的平均内径和管壁厚度约为 70 nm 和 15 nm, 长度约为 450 nm。  $TiO_2$  纳米管经过水热处理之后, 表面变得粗糙, 经过水热处理的纳米管的管壁厚度变大 (约为 25 nm)。从图 1 (d) 及其插图可以看出, 样品 BG-TNTAs 保持了纳米管的结构特征, 同时可以看到石墨烯和 BiOBr 片的存在。

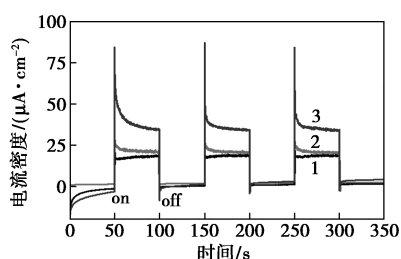
BiOBr/石墨烯/ $TiO_2$  复合材料的 XPS 谱如图 2 所示。

图2 BiOBr/石墨烯/TiO<sub>2</sub> 的 XPS 图

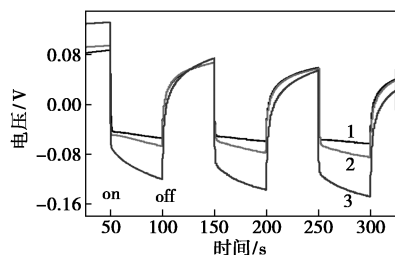
从图 2(a)中可以看到元素 O、C、Bi、Ti 和 Br 的特征峰,表明样品由 C、O、Bi、Br 和 Ti 元素组成。从图 2(b)中可以看出,在 529.63 eV 的主峰主要归因于 BiOBr 的  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  中的 Bi—O 键及 TiO<sub>2</sub> 中的  $\text{O}_v$ <sup>[22-23]</sup>。 $\text{O}_v$  的存在可以阻止电子空穴对的复合,提高电子空穴对的迁移速率<sup>[24-25]</sup>。位于 530.30 eV 和 531.10 eV 的峰分别归因于 TiO<sub>2</sub> 的 Ti—O 键和表面羟基。由图 2(c)中可以看出,458.47 eV 和 464.32 eV 处的结合能分别对应 Ti<sup>4+</sup> 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti<sup>4+</sup> 2p<sub>1/2</sub>,表明样品中的 Ti 元素是以 TiO<sub>2</sub> 的形式存在。由图 2(d)中可以看出,159.10 eV 和 164.40 eV 处的 2 个峰分别对应于 Bi 4f<sub>7/2</sub> 和 Bi 4f<sub>5/2</sub>,两峰之间相差 5.3 eV,表明 BiOBr 纳米片中 Bi 以 Bi<sup>3+</sup> 形式存在。由图 2(e)可以看出 2 个明显的结合能峰,分别位于 68.25 eV 和 69.37 eV,与 Br 3d<sub>5/2</sub> 和 Br 3d<sub>3/2</sub> 一致,归因于 BiOBr 中的 Br<sup>-</sup><sup>[16]</sup>,进一步证明了样品中 BiOBr 的存在。从图 2(f)中可以看出 4 种碳键的共存,分别为 C—C/C=C (284.60 eV)、C—O (285.96 eV)、C=O (287.91 eV) 和 O—C=O (288.82 eV)。与 C—C 相比,氧化官能团的峰强度低得多,表明水热处理后氧化石墨烯被还原,进一步证实了石墨烯的存在。通过 XPS 分析并结合 XRD 和 SEM 分析表明,实验成功制备了 BiOBr/石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列复合材料。

纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管、石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管和 BiOBr/石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管薄膜电极在紫外-可见光的照射下的瞬间光电流、瞬态光电压和 J-V 曲线以及对应的光电转换效率如图 3 所示。

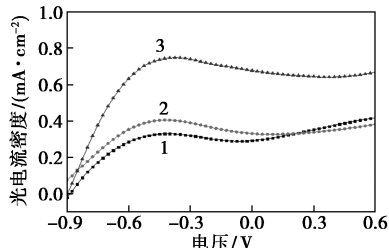
从图 3(a)中可以看出,光照后,薄膜电极产生阳极光电流。样品 TNTAs、G-TNTAs 和 BG-TNTAs 电极的电流密度分别为 18.6、21.6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  和 34.7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。显然,BG-TNTAs 电极的瞬态光电流密度值最大,分别是纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管和石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管的 1.87 倍和 1.61 倍。由图 3(b)可以看出,在紫外-可见光照射下,TNTAs、G-TNTAs 和 BG-TNTAs 样品的瞬态光电压值分别为 0.059、0.075 V 和 0.14 V,相比之下,BG-TNTAs 电极的瞬态光电压值最大,为纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管和石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管的 2.37 倍和 1.86 倍。以上结果表明 graphene 与 BiOBr 的共同修饰能显著提高 TiO<sub>2</sub> 的光电化学性能。从图 3(c)中可以看出,在所施加的测试电压范围内,样品 BG-TNTAs 表现出比 TNTAs 和 G-TNTAs 更高的光电流密度。由图 3(d)中可以看出,TNTAs、G-TNTAs 和 BG-TNTAs 的最大光转换效率



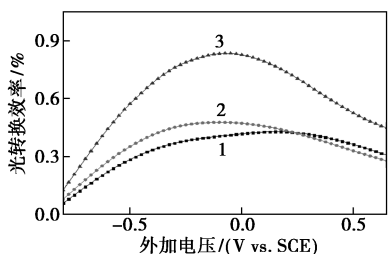
(a) 光电流图



(b) 开路电压响应曲线



(c) I-V 曲线



(d) 光电转换效率曲线

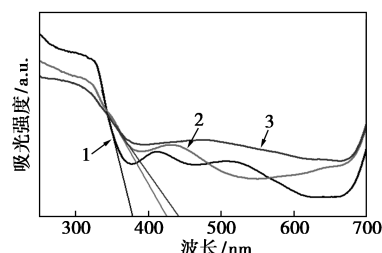
1—TNTAs; 2—G-TNTAs; 3—BG-TNTAs

图 3 样品的光电化学性能测试结果

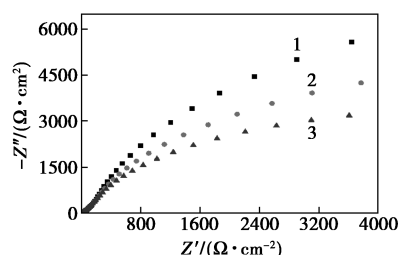
分别为 0.43%、0.50% 和 0.84%，由此可见，BG-TNTAs 的最大光电转换效率分别是纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管和石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管的 1.93 倍和 1.66 倍。石墨烯与 BiOBr 的协同修饰能够有效增强 TiO<sub>2</sub> 的光电转换效率。这与上述光电流和开路电压的测试结果一致。

样品 TNTAs、G-TNTAs 和 BG-TNTAs 的紫外-可见漫反射吸收谱、电化学阻抗谱 Nyquist 图和 Mott-schottky 曲线如图 4 所示。

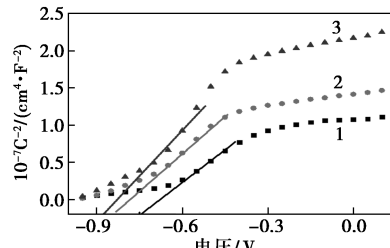
从图 4(a) 中可以得出，TNTAs、G-TNTAs 和 BG-TNTAs 的吸收带边分别约为 381、422 nm 和 442 nm。与纯 TiO<sub>2</sub> 和 G-TNTAs 相比，BG-TNTAs 样品



(a) UV-Vis 吸收谱图



(b) Nyquist 图



(c) MS 曲线

1—TNTAs; 2—G-TNTAs; 3—BG-TNTAs

图 4 样品的紫外-可见吸收图谱、电化学阻抗谱 Nyquist 图和 Mott-schottky 曲线

的吸收带边出现了明显红移的现象，即 BiOBr、石墨烯共修饰后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管吸收带边向可见光区域移动，禁带宽度减小，说明石墨烯与 BiOBr 的共同修饰显著提高了 TiO<sub>2</sub> 的可见光响应。从图 4(b) 中可以看出，TNTAs、G-TNTAs 和 BG-TNTAs 的半圆半径依次减小，表明对应的阻抗也就依次减小，也意味着电荷可以更快地传输，样品也就具备更好的电化学性能。说明 graphene 与 BiOBr 共同修饰有效提高 BG-TNTAs 的电荷转移速率。图 4(c) 为样品的 Mott-schottky 曲线，可以用来估算电子的还原能力。对曲线进行线性拟合，从图 4(c) 中可以明显看出，TNTAs、G-TNTAs 和 BG-TNTAs 样品电极的平带电位分别为 -0.73、-0.81 V 和 -0.85 V。其中样品 BG-TNTAs 的平带电位更负，说明其光照后导带上的被激发电子具有更强的还原能力，从而有利于提高复合半导体的光催化制氢性能。

基于上述结果和讨论，石墨烯和 BiOBr 共同修饰能提高 TiO<sub>2</sub> 的可见光响应和载流子的传输速率，

从而能有效提高 TiO<sub>2</sub> 纳米管光电化学性能。

### 3 结论

分别利用水热法和连续离子沉积法将石墨烯和 BiOBr 纳米片负载到 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的表面,成功制备了 BiOBr/石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管复合材料。光电化学测试结果表明,与 TiO<sub>2</sub> 纳米管和石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管相比,BiOBr/石墨烯/TiO<sub>2</sub> 纳米管复合材料显示出更高的光电流值、光电压值和光电转换效率。光吸收谱和电化学阻抗谱证实了石墨烯和 BiOBr 共同修饰能提高 TiO<sub>2</sub> 的可见光响应和载流子的传输速率,从而能有效提高 TiO<sub>2</sub> 纳米管光电化学性能。

### 参考文献

- [1] Chen X B, Shen S H, Guo L J, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110: 6503–6570.
- [2] Li H, Shen X J, Liu Y D, *et al.* Facile phase control for hydrothermal synthesis of anatase-rutile TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2015, 646: 380–386.
- [3] Bahramian A, Raeissi K, Hakimzad A. An investigation of the characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> PEO nanocomposite coating [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 13–26.
- [4] Xue C, Xu X, Yang G D, *et al.* Comprehensive investigation of the reciprocity of structure and enhanced photocatalytic performance in finned-tube structured TiO<sub>2</sub>/BiOBr heterojunctions [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 102228–102237.
- [5] Sun S F, Sun M X, Fang Y L, *et al.* One-step in situ calcination synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/N-TiO<sub>2</sub> hybrids with enhanced photoactivity [J]. *RSC Advances* 2016, 6: 13063–13071.
- [6] Liu Y Q, Ran H L, Fan J J, *et al.* Fabrication and photovoltaic performance of niobium doped TiO<sub>2</sub> hierarchical microspheres with exposed {001} facets and high specific surface area [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 410: 241–248.
- [7] Sun M X, Fang Y L, Sun S F, *et al.* Surface co-modification of TiO<sub>2</sub> with N doping and Ag loading for enhanced visible-light photoactivity [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 12272–12279.
- [8] 纪文强, 孙明轩, 徐鹏, 等. 一步法原位制备碳氮共掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米材料及其光催化制氢性能 [J]. *现代化工*, 2016, 36(11): 82–85.
- [9] Pan L, Shen G Q, Zhang J W, *et al.* TiO<sub>2</sub>-ZnO composite sphere decorated with ZnO clusters for effective charge isolation in photocatalysis [J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2015, 54: 7226–7232.
- [10] Sood S, Mehta S K, Sinha A S K, *et al.* Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures: Synthesis, characterization and their application in solar light mediated photocatalyzed degradation of an antibiotic, ofloxacin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290: 45–52.
- [11] 林小靖, 孙明轩, 胡梦媛, 等. 石墨烯修饰氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米材料的制备及光催化性能 [J]. *材料导报: 研究篇*, 2016, 30(9): 16–19.
- [12] Jo W K, Kumar S, Isaacs M A, *et al.* Cobalt promoted TiO<sub>2</sub>/GO for the photocatalytic degradation of oxytetracycline and Congo Red [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, 201: 159–168.
- [13] Duan F, Wang X F, Tan T T, *et al.* Highly exposed surface area of {001} facets dominated BiOBr nanosheets with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Physics Chemistry Chemical Physics Volume*, 2016, 18: 6113–6121.
- [14] Wu D, Wang B, Wang B, *et al.* Visible-light-driven BiOBr nanosheets for highly facet-dependent photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 15148–15155.
- [15] Yao Y, Sun M X, Yuan X J, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of N/Ti<sup>3+</sup> co-doping multiphase TiO<sub>2</sub>/BiOBr heterojunctions towards enhanced photocatalytic performance [J]. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 2018, 49: 69–78.
- [16] Ruan L L, Liu J Q, Zhou Q, *et al.* A flake-tube structured BiOBr-TiO<sub>2</sub> nanotube array heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38: 3022–3028.
- [17] Sun M X, Wang Y, Fang Y L, *et al.* Construction of MoS<sub>2</sub>/CdS/TiO<sub>2</sub> ternary composites with enhanced photocatalytic activity and stability [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 684: 335–341.
- [18] Sun S F, Sun M X, Kong Y Y, *et al.* One-step thermal synthesis of Ag-modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/N-doped TiO<sub>2</sub> hybrids with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52: 1183–1193.
- [19] Yan X, Xing Z P, Cao Y, *et al.* In-situ C-N-S-tridoped single crystal black TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed {001} facets as efficient visible-light-driven photocatalysts [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, 219: 572–579.
- [20] William S, Hummers J, Richard E, *et al.* Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80: 1339–1339.
- [21] Sun M X, Ma X Q, Chen X, *et al.* A nanocomposite of carbon quantum dots and TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Enhancing photoelectrochemical and photocatalytic properties [J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 1120–1127.
- [22] Fu R R, Zeng X Q, Ma L, *et al.* Enhanced photocatalytic and photoelectrochemical activities of reduced TiO<sub>2-x</sub>/BiOCl heterojunctions [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 312: 12–22.
- [23] Zhu S R, Wu M K, Zhao W N, *et al.* Fabrication of heterostructured BiOBr/Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Br<sub>10</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst by pyrolysis of MOF composite for dye degradation [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 255: 17–26.
- [24] Li G S, Lian Z C, Li X, *et al.* Ionothermal synthesis of black Ti<sup>3+</sup>-doped single-crystal TiO<sub>2</sub> as an active photocatalyst for pollutant degradation and H<sub>2</sub> generation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 3748–3756.
- [25] Semaltianos N G, Logothetidis S, Frangis N, *et al.* Laser ablation in water: A route to synthesize nanoparticles of titanium monoxide [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 496: 113–116. ■