

Sn₃O₄/光导纤维复合结构的制备及其光催化性能

杨钟炜¹, 刘琳¹, 于欣¹, 刘宏^{1,2}

(1. 济南大学前沿交叉科学研究院, 济南 250022; 2. 山东大学晶体材料研究所, 济南 250100)

摘 要: 传统光催化是光照射半导体催化剂时经表面光电耦合产生的载流子对有机污染物降解。这种外通光光催化模式使得光的利用率低、催化剂易失效、回收利用困难、难以实现连续水处理, 制约了其在环保中的应用。本研究提出利用光的波导传输与界面耦合原理, 通过非晶光导纤维表面组装四氧化三锡纳米片, 实现光的收集、传输及向纳米晶中注入, 和内通光模式的光催化, 从根本上解决上述问题。实验证明了四氧化三锡/光导纤维具有增强的光催化性能。这一研究首次提出光催化为目的非相干光波导传输和内通光光催化, 拓宽了光波导理论并提出新的光催化反应机制, 具有重要理论价值和巨大的工业应用前景。

关键词: 光催化; 四氧化三锡; 光导纤维; 降解; 通光模式

中图分类号: TQ137.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0290-08

网络出版时间: 2022-01-20



Preparation of Sn₃O₄/Optical Fiber Composite Structure and Its Photocatalytic Performance

YANG Zhongwei¹, LIU Lin¹, YU Xin¹, LIU Hong^{1,2}

(1. Institute for Advanced Interdisciplinary Research, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The mechanism of conventional photocatalysis is based on photodegradation effect of photo-induced carrier when the surface of photocatalyst nanoparticles is irradiated by light. For this photocatalysis technique with outside-light-supply mode, a light utilization efficiency is rather low, the catalyst is often out-of-work, and recycle cost is high, which restrict its practical application in environmental protection. To solve the problems above, a photocatalytic system was prepared via the construction of a non-crystal fiber-Sn₃O₄ nanosheet. The results show that Sn₃O₄/optical fiber in the photocatalyst can enhance the photocatalytic performance. In addition, the wave guide of incoherent light targeted to photocatalysis and the inner-light-supply photocatalysis were also proposed for the development of optical wave guide theory, and this photocatalyst with Sn₃O₄/optical fiber could have a promising potential in water treatment application.

Keywords: photocatalysis; tin oxide; optical fiber; photodegradation; light pass mode

自 20 世纪 70 年代人们发现半导体材料可以用于光催化降解有机污染物以来, 光催化一直被认为是进行工业污水处理的有力技术途径^[1]。然而, 几十年来, 尽管人们对光催化材料和光催化技术进行了大量的研究, 光催化降解技术仍然难以走出实验室。近年来, 随着国家环保政策的调整, 特别是 2015 年国务院“水十条”的公布^[2], 污水排放标准大

幅度提高, 传统的污水处理方法很难达到污水 COD (有机耗氧量) 排放要求。由于光催化技术可以实现对污染物的矿化, 环保工业对光催化处理污水, 特别是对终端污水的处理注入了极大的热情, 这为光催化材料与光催化技术研究和开发提供了强大的原动力。但是, 现有的光催化材料和光催化技术无法满足工业污水处理的要求, 使得这项技术在进行工

收稿日期: 2021-10-01。 修订日期: 2021-10-31。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51732007)。

第一作者: 杨钟炜(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 于欣(1988—), 男, 博士, 副教授。

刘宏(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-10-01. Revised date: 2021-10-31.

First author: YANG Zhongwei (1998—), male, Master candidate.

E-mail: organicyzw@163.com

Correspondent author: YU Xin (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

LIU Hong (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ifc_yux@ujn.edu.cn; hongliu@sdu.edu.cn

业技术开发中遇到了巨大的困难。

主要原因在以下几个方面:

第一, 传统纳米光催化剂的结构与形貌。由于催化剂的光催化效率与其表面积特别是活性面的面积有关, 所以高效半导体光催化剂一般为单分散纳米颗粒。颗粒细小的纳米光催化剂固然拥有很好的光催化效率, 但将其分散到污水中进行光催化降解之后, 利用过滤或者沉淀的方法难以对其回收利用^[3]。

第二, 催化剂的效率及光催化活性波段。一般情况下, 光催化过程是利用光照射在催化剂表面, 催化剂吸收光子, 产生光生载流子, 其空穴和电子以水或者溶解在水中的氧为介质与有机污染物反应实现催化降解的过程。相应地, 光催化效率也就受控于光的吸收与光电耦合过程和载流子的传输与界面反应过程^[4]。对于第一个过程, 人们关注最多的是催化剂的活性面的面积及占颗粒表面积的比例。近年来, 科学家们花了大量的精力研究氧化钛纳米晶不同暴露面对光催化性能的影响, 发现了氧化钛纳米颗粒暴露活性面的占总表面的比例与光催化性能的关系, 取得了重要研究成果^[5]。但是, 由于单晶颗粒尺寸都较大, 尽管上述研究为光催化设计提供了重要的参考, 但纳米单晶的光催化性能与商用的光催化剂 P25 相差很远。除了半导体催化剂本身影响其对光的耦合转化过程之外, 催化效率很大程度上决定于光生载流子在催化剂中的分离-复合能力^[6]。近年来, 人们利用表面异质结构调控(p-n 结, 肖特基结、能带匹配等)内建电场等方法提高纳米光催化剂载流子分离能力^[7-10], 取得了很好的效果, 成为提高光催化性能的主要手段。按照人们最初的想法, 光催化反应应该是利用太阳光进行光催化。然而目前的光催化反应利用人造光源特别是紫外光进行光催化降解, 难以真正实现利用可再生能源。其原因是光催化剂的催化活性波段太窄, 无法充分利用太阳光进行光催化。研究最早也是最成熟的光催化剂是以二氧化钛为代表的紫外光催化剂, 经过对其相组成、结构与形貌的设计, TiO_2 的紫外光催化性能可以达到非常高的水平。然而, 紫外光能量仅仅占太阳光能量的不到 5%, 占太阳光能量 40% 的可见光和大约 55% 的近红外光无法得到利用^[11-12]。为了拓宽光催化波段, 人们除了对二氧化钛进行阳离子、阴离子掺杂^[13-14]和氢化^[15]以实现可见光催化外, 还发现了一系列具有可见光催化效果的氧化物、硫族化合物等^[16-17]。然而, 对于掺杂二氧化钛, 当

赋予其可见光催化效果的时候, 会降低其紫外光催化能力; 而对于一些氧化物或者硫族化合物可见光催化剂来讲, 其紫外光催化性能较差。最近几年, 人们陆续发现和合成了一些具有可见光和近红外光催化半导体材料, 使光催化反应逐渐拓展到了近红外波段^[18-21]。

第三, 光催化的通光模式。尽管近些年光催化剂与光催化反应研究工作取得了重要进展, 但大都忽视了一个非常重要的问题, 即如何实现光的高效利用。一般情况下, 光催化降解过程是将半导体纳米颗粒分散在含有机污染物的水中, 在搅拌的同时进行光的辐照, 实现光催化。这种通光方式是利用光在水中的传播过程中遇到半导体纳米颗粒时, 与半导体催化剂表面发生作用, 实现光电转换, 产生的载流子在水的媒介作用下与水中的有机物反应, 实现光催化降解。这种通光方式有以下缺点: (1) 光的传播过程中, 光束被其通过的路径所遇到的纳米颗粒所吸收或者散射, 甚至大量的光能被污水吸收, 使得光子能够作用到的水体深度十分有限, 光能利用率很低。因此, 一般情况下, 在实验室中利用小容器进行催化反应时效率高, 但是体系放大后光催化效率大幅度降低, 若在工业中采用很浅的污水处理槽, 对污水处理装置的占地面积要求很高, 所以常规的通光方式几乎无法在水处理工业中应用。(2) 利用表面辐照方式进行光催化时, 必须严格防止催化剂表面污染, 甚至包括目标有机污染物的严重吸附污染, 因为外层非光催化活性污染物对光的阻挡, 使得催化剂光催化能力大大降低, 而在实际生产中这种催化剂污染或者中毒几乎无法避免, 这也导致了普通光催化模式难以工业化应用。

第四, 光催化反应模式。实验室常用的光催化反应, 都是基于在光催化剂-污染物-水体系里面进行的间歇式光催化, 即, 在光的作用下污染物体系中的有机物被降解之后, 将催化剂分离回收, 得到清洁的水从而实现污水处理。然而, 这种间歇式的催化方式, 不但处理成本高, 而且几乎不可能实现工业化自动水处理。为了解决这个问题, 很多学者都尝试了利用催化剂自身组装成纳米纸^[22]或者将光催化剂组装到玻璃片^[23]、石墨纤维^[24-25]、玻璃纤维载体上^[26-27], 或者进行静电纺丝^[28], 实现了过滤式连续光催化。但是由于通光方式仍然是传统的外通光模式, 光的穿透深度决定了所有的过滤式光催化只能是在光能照射到的污水浅层区域, 因此, 目前仍然难以实现工业化水处理。

将具有可见光吸收的四氧化三锡(Sn_3O_4)纳米片负载到光导纤维上, 这样在光的照射下, 一部分光会直接被表面的 Sn_3O_4 吸收, 另一部分光会进入光导纤维。由于光导纤维的表面全部为 Sn_3O_4 纳米片, 以及光的折射作用, 而进入光导纤维的光, 最终会被表面负载的 Sn_3O_4 全部吸收利用。利用甲基橙为模拟污染物, 对其光降解性能进行了研究, 证明了此 Sn_3O_4 /光导纤维复合结构拥有更高的光催化活性。

1 实验

1.1 样品制备

氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸铵钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠 (NaOH)、甲基橙 ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$), 均购于国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯, 无需进一步纯化。实验用水为自制的去离子水。

光导纤维的预处理: 将光导纤维依次在丙酮-乙醇-水中进行清洗, 去除表面的杂质。然后在氧气 plasma 中处理 5 min, 最后浸渍到 PTES-乙醇-水 (1:94:5) 的混合溶液中保存, 使用之前用去离子水冲洗干净即可。

Sn_3O_4 /光导纤维复合物的制备: 将 1.128 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 3.676 g $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 20 mL 去离子水中, 分别搅拌和超声处理 10 min, 以完全溶解和分散。然后在恒定搅拌下加入 20 mL NaOH (0.2 mol/L) 溶液, 随后将上述溶液超声处理 30 min, 转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 并将预处理的光导纤维加入, 置于 180 °C 的烘箱中保持 12 h。反应结束后待高压釜冷却至室温, 得到 Sn_3O_4 与光导纤维的复合物。 Sn_3O_4 的负载量约为 1% (质量分数)。根据同样的方法, 在合成过程中不加入光导纤维可以得到淡黄色粉末纯的 Sn_3O_4 纳米片。

1.2 表征

用 Regulus 8100 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察微观形貌。用 FEI-Tecna F20 S-TWIN TMP 型透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察纤维结构。用 Bruker D8 Advance 型粉末 X 射线衍射仪 (XRD) 分析纤维物相。用日立 UH4150 型紫外-可见漫反射光谱仪 (DRS) 分析纤维带隙。KRATOS Axis Ultra-DLD 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)。用北京中教金源 CEL-SPH2N 型光催化活性评价系统对样品的光催化性能进行分析。

1.3 光催化活性测试

光催化降解有机物试验在光催化反应装置中进行。光源为 300 W 氙灯配置波长 >420 nm 的滤光片, 以除去紫外光。降解过程中进行磁力搅拌。具体方法为: 1) 将光催化剂超声分散于盛有 20 mL 浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液的 50 mL 石英管中, 避光搅拌 10 min, 使其达到吸附平衡。2) 磁力搅拌, 光照反应, 相同间隔时间取样。3) 离心取上清液测量反应后的溶液的吸光度, 通过甲基橙降解率的大小来表征样品的光催化活性。甲基橙的吸光度由紫外可见近红外分光光度计 (UH4150 日历公司) 测定, 甲基橙以 465 nm 吸收峰强度为标准。通过计算可得到其降解率。降解率为 $1 - c/c_0$, 其中: c_0 为初始浓度; c 为时间 t 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为样品的 X 射线衍射 (XRD) 的谱。 Sn_3O_4 /光导纤维复合结构的结果表明所有的衍射峰都可以与 Sn_3O_4 的衍射峰 (JCPDS No. 16—0737) 相匹配^[29–30]。光导纤维由于是非晶结构, 与所用的背底 (玻璃槽) 一致, 所以并没有观察到衍射峰。

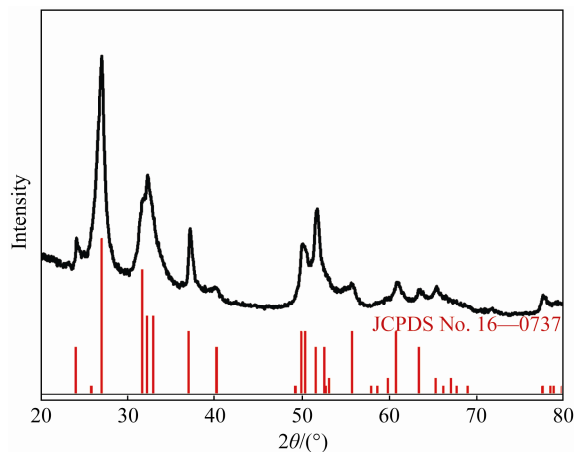
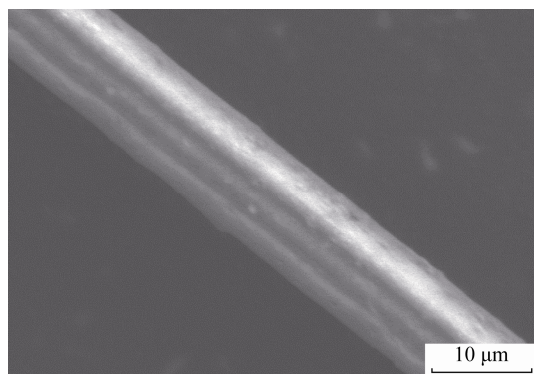


图 1 Sn_3O_4 /光导纤维的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of Sn_3O_4 /optical fiber

2.2 显微结构分析

图 2 为样品的扫描电镜照片。从图 2a 可以看到经过预处理的光导纤维表面光滑, 直径在 10 μm 左右。从图 2b 可以看到, 在表面生长的纳米片后, Sn_3O_4 /光导纤维复合结构为 Sn_3O_4 纳米片包裹的光导纤维, 从其高倍电镜可以看到 (图 2c), Sn_3O_4 纳米片的大小为 1 μm 左右。



(a) Optical fiber

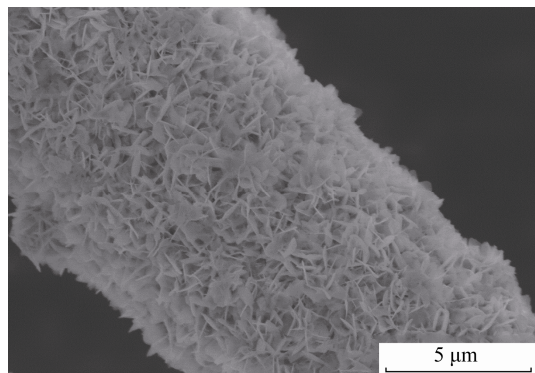
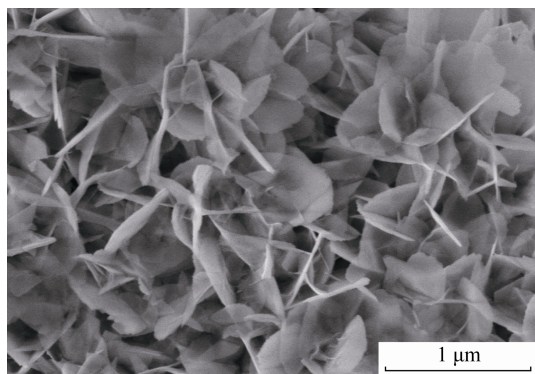
(b) Sn_3O_4 /optical fiber(c) Sn_3O_4 nanosheet on Sn_3O_4 /optical fiber surface

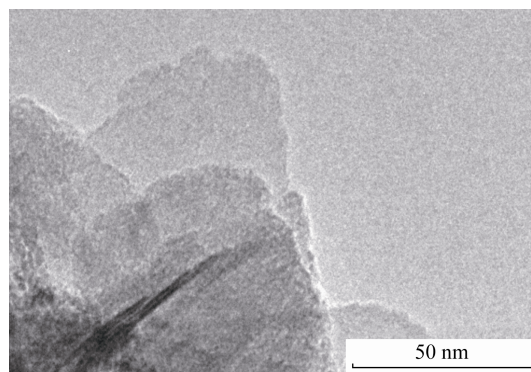
图 2 样品的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of the different samples

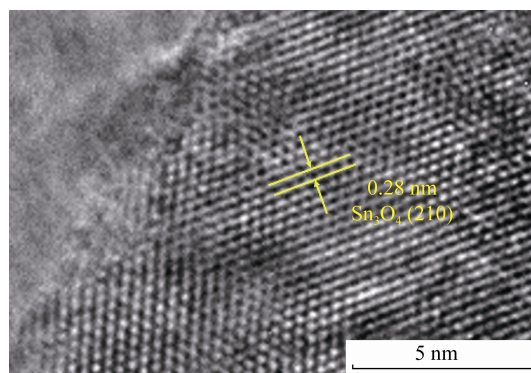
图 3 为 Sn_3O_4 /光导纤维表面 Sn_3O_4 的透射电镜 (TEM) 照片。从图 3a 可以看出每个纳米片的表面相对比较光滑。从高分辨 TEM 照片可以看出每个纳米片是一个相对比较独立的单晶片, 面间距 0.28 nm 对应于 Sn_3O_4 的 (210) 晶面, 这与前面 XRD 观察到的结果相一致。

2.3 材料性能

图 4 为样品的紫外可见漫反射光谱。从图 4 可以看出, 纯 Sn_3O_4 的光吸收边缘约为 450 nm, 能够吸收部分可见光, 对应的带隙约为 2.7 eV。而 Sn_3O_4 /光导纤维复合结构在 400~800 nm 的光吸收都有



(a)



(b)

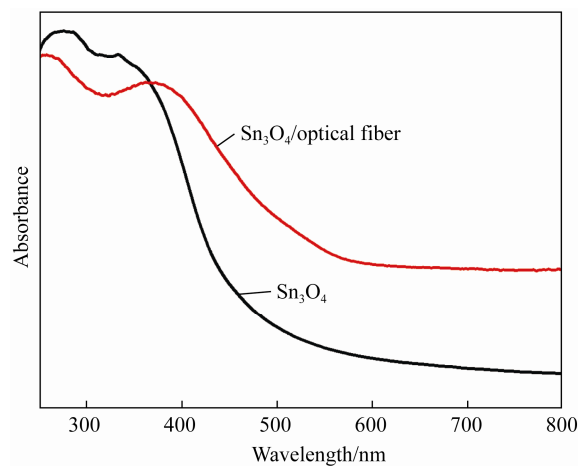
图 3 Sn_3O_4 /光导纤维表面 Sn_3O_4 的透射电镜照片Fig. 3 TEM images of Sn_3O_4 on the Sn_3O_4 /optical fiber

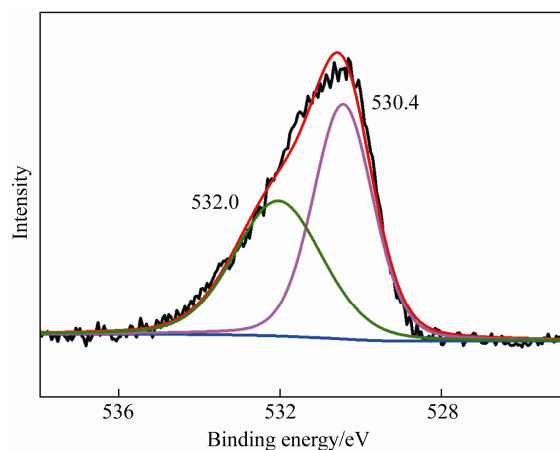
图 4 样品的吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of the samples

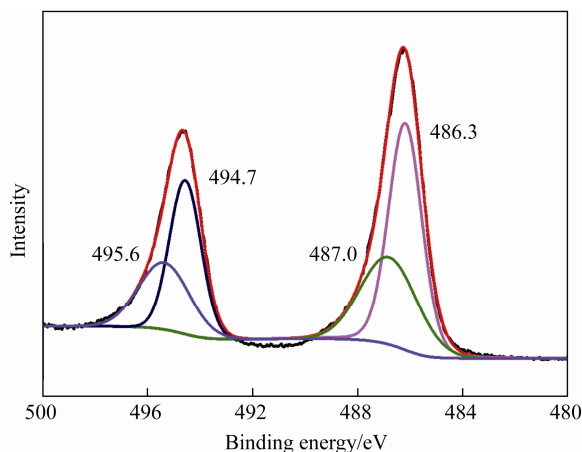
所增强, 而且吸收边有所红移, 能够达到 550 nm, 对应的带隙约为 2.2 eV。

通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 Sn_3O_4 /光学纤维异质结的化学组成进行分析, 表明了其是由 Sn、O 和 N 构成, 并没有其它元素的存在, 其中 C 峰为基底峰。如图 5a 所示, O 1s 谱线中发现其峰很宽且不对称, 可以拟合成为 2 个对称的光电子峰。结合

能在 530.4 eV 的峰应是源于 Sn—O 键, 而另一个在 532.0 eV 处的峰是来自于 Sn_3O_4 氧空位键。从 Sn 3d 的 XPS 拟合峰可以看出, 在 495.6 和 487.0 eV 处的 Sn^{4+} 的峰, 以及 494.7 eV 和 486.3 eV 处的 Sn^{2+} , 这进一步证明了 Sn_3O_4 材料中 Sn 为混态^[31–32]。



(a) O 1s



(b) Sn 3d

图 5 Sn_3O_4 /光导纤维的 XPS 谱
Fig. 5 XPS spectra of the Sn_3O_4 /optical fiber

2.4 光催化性能

图 6 为以甲基橙为模拟污染物的光催化性能。可以看到, 在可见光的照射下, 纯的光导纤维对甲基橙没有降解能力。由于实验过程中, 加了 420 nm 的滤光片, 光源为可见光, 用 P25 进行了对比, 其没有表现出可见光的催化活性。在 50 min 内, 纯的 Sn_3O_4 能清除约 40% 的污染物, 而 Sn_3O_4 /光导纤维复合结构基本上能够清除 100% 的污染物。

由于 Sn_3O_4 负载在光导纤维上面, 整体的尺寸较大, 在溶液中能够自然沉降, 而且只需简单的过

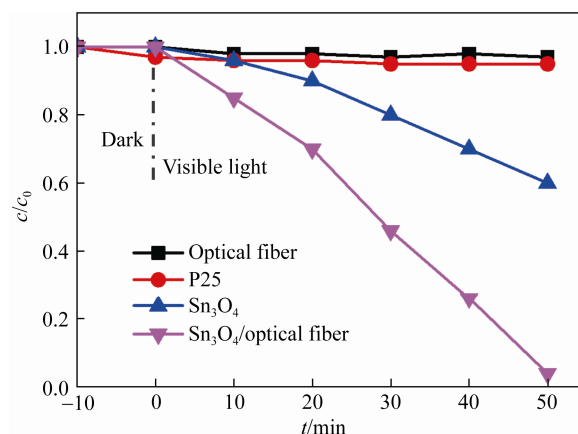


图 6 光催化降解甲基橙
Fig. 6 Photocatalytic degradation of methyl orange

滤就可以将材料回收。随后, 对回收的材料研究了光催化降解的稳定性, 将材料回收后, 继续放在污染物中重复上面的光催化实验, 结果如图 7 所示。循环 5 次后, 光催化活性基本上没有任何降低, 在 50 min 内仍然能够达到 95% 以上的降解率。

图 8 为降解后材料的结构与形貌。从图 8 可以看到, 材料的晶型没有改变, 表面微观结构仍保持着原来的片状结构, 透射电子显微镜可以看到晶格仍然完整。

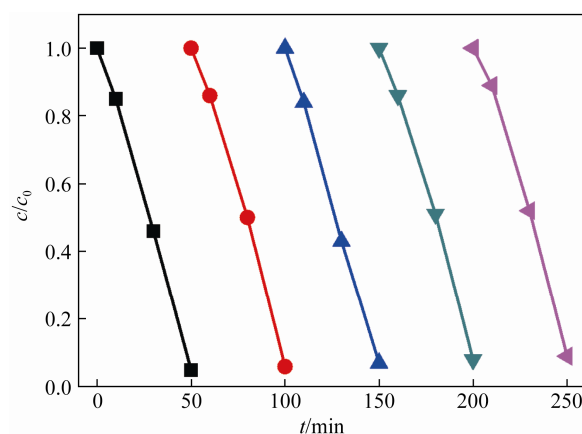


图 7 循环稳定性测试
Fig. 7 Repeated experiments for cycle stability

图 9 为降解后 Sn_3O_4 /光导纤维的 XPS 谱。可以看到 O 1s 谱线仍能拟合成为 2 个对称的光电子峰。结合能在 530.3 eV 的峰应是源于 Sn—O 键, 而另一个在 531.7 eV 处的峰是来自于 Sn_3O_4 氧空位键。Sn 3d 的 XPS 拟合峰可以看出, 在 495.2 eV 和 486.7 eV 处的 Sn^{4+} 的峰, 以及 494.2 和 485.8 eV 处的 Sn^{2+} 。无论是 O 还是和 Sn, 其结合能都有所下降。

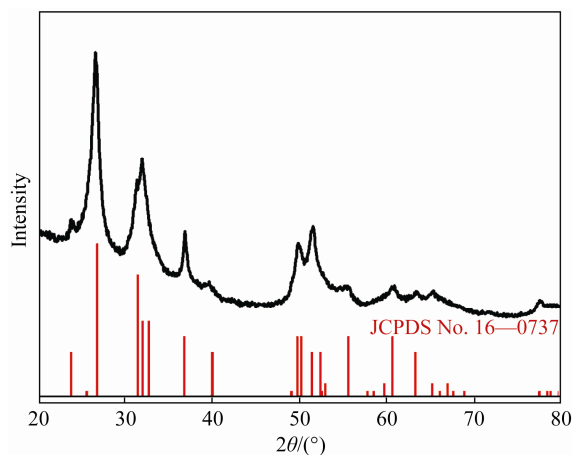
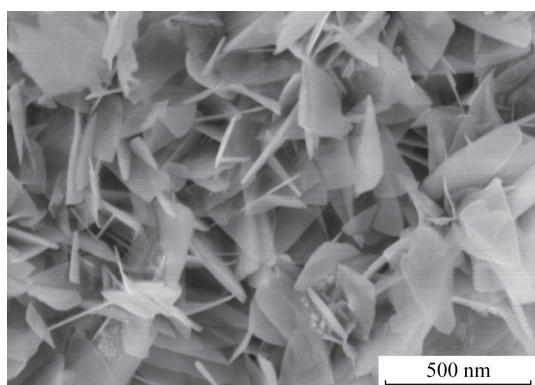
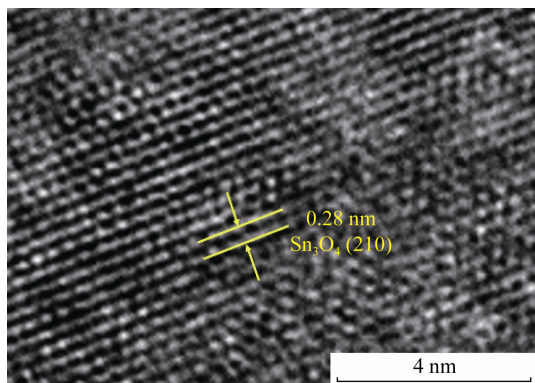
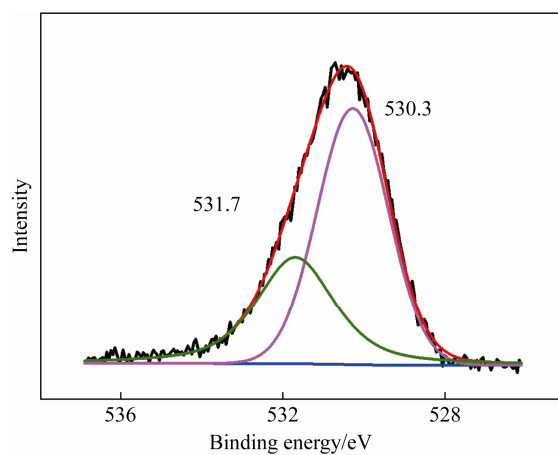
(a) Sn_3O_4 /optical fiber, XRD(b) Sn_3O_4 nanosheet on Sn_3O_4 /optical fiber surface(c) Sn_3O_4 nanosheet on Sn_3O_4 /optical fiber surface

图 8 降解后材料的结构与形貌表征

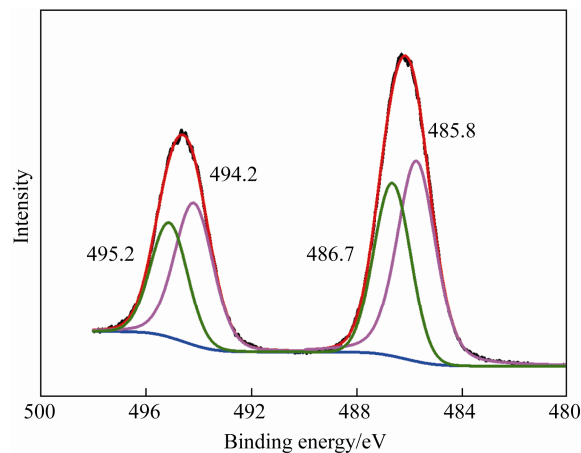
Fig. 8 Characterization of structure and morphology of Sn_3O_4 /optical fiber after degradation

2.5 光催化增强的机理

从图 10 可以看到, 在光的照射下, 一部分光直接被 Sn_3O_4 /光导纤维复合结构表面的 Sn_3O_4 吸收, 产生电子空穴对, 光生载流子会与表面的有机物反应, 直接进行光催化作用。也有与部分光会在光导纤维的端面处耦合输入光导纤维内部, 在光导纤维内传输的过程中, 由于水或者空气的折射率都小于



(a) O 1s



(b) Sn 3d

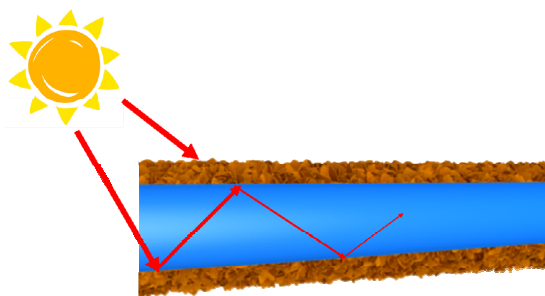
图 9 降解后 Sn_3O_4 /光导纤维的 XPS 谱Fig. 9 XPS spectra of the Sn_3O_4 /optical fiber after degradation

图 10 光增强机理

Fig. 10 Light enhancement mechanism

光导纤维折射率, 基于全反射原理, 光将被限制在光导纤维内实现波导传输, 当光传输至光导纤维侧壁上组装的 Sn_3O_4 纳米晶体时, 由于 Sn_3O_4 的折射率大于光导纤维折射率, 光束会经过界面耦合进入 Sn_3O_4 纳米晶体。发生光电耦合, 形成载流子, 实现光催化, 将光进入光导纤维成为内通光光催化。

图 11 为对内通光机理进行验证。在导电玻璃上

生长了 Sn_3O_4 纳米片, 对其进行光电流的测试。结果表明: Sn_3O_4 只能生长在导电玻璃的导电面, 从 Sn_3O_4 面进行照射, 称为从前面照射; 从导电玻璃的背面照射用来模拟内通光光催化。从背面照射的光电流明显大于从正面照射的光电流。

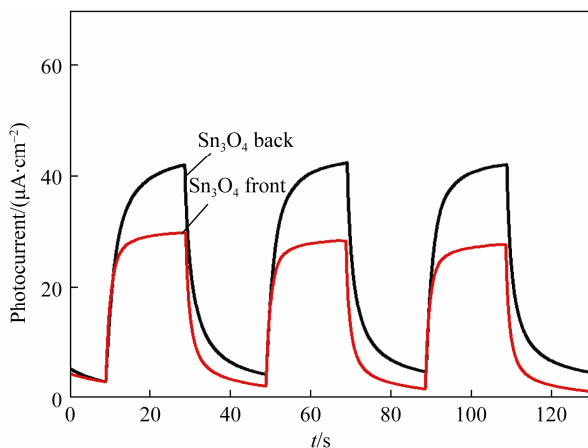


图 11 光电流测试

Fig. 11 Photocurrent test

3 结论

通过在非晶光导纤维上生长 Sn_3O_4 纳米晶体过程的物理化学研究, 实现非晶-纳米晶(Sn_3O_4 /光导纤维复合结构)光催化材料的构建; 拓宽了光谱的吸收范围。在光的照射下, 可以通过内通光与外通光结合的模式, 增强光的利用率。通过对甲基橙的降解, 证明其具有增强的光催化性能, 而且, 此 Sn_3O_4 /光导纤维复合结构易回收, 只需要简单的过滤即可, 并且表现出了很好的循环稳定性。

参考文献:

- [1] 郑会奇, 陈晋, 赵杨, 等. 溶剂热法原位制备 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(5): 723–729.
ZHENG Huiqi, CHEN Jin, ZHAO Yang, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(5): 723–729.
- [2] 中华人民共和国国务院, 《水污染防治行动计划》(国发〔2015〕17号), 发布日期: 2015 年 04 月 16 日.
- [3] YANG R Q, JI Y C, ZHANG J, et al. Efficiently degradation of polyacrylamide pollution using a full spectrum Sn_3O_4 nanosheet/Ni foam heterostructure photoelectrocatalyst[J]. Catal Today, 2019, 335: 520–526.
- [4] LIU Z R, WANG L W, YU X, et al. Piezoelectric effect enhanced full-spectrum photoelectrocatalysis in p-n heterojunction[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(41): 1807279.
- [5] ZHAO Z H, TIAN J, SANG Y H, et al. Structure, synthesis, and applications of TiO_2 nanobelts[J]. Adv Mater, 2015, 27(16): 2557–2582.
- [6] 杨瑞琪, 于欣, 刘宏. 四氧化三锡基光催化纳米材料的研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(5): 1340–1356.
YANG Ruiqi, YU Xin, LIU Hong. Chem J Chin Univ (in Chinese), 2021, 42(5): 1340–1356.
- [7] WANG L W, ZHANG X, YU X, et al. An all-organic semiconductor C_3N_4 /PDINH heterostructure with advanced antibacterial photocatalytic therapy activity[J]. Adv Mater, 2019, 31(33): 1901965.
- [8] YU X, ZHANG J, ZHAO Z H, et al. NiO- TiO_2 p-n heterostructured nanocables bridged by zero-bandgap rGO for highly efficient photocatalytic water splitting[J]. Nano Energy, 2015, 16: 207–217.
- [9] 张祥伟, 李春全, 郑水林, 等. 热还原法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /高岭石复合材料及其光/过硫酸盐协同催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1337–1346.
ZHANG Xiangwei, LI Chunquan, ZHENG Shuilin, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1337–1346.
- [10] YU X, ZHAO Z H, REN N, et al. Top or bottom, assembling modules determine the photocatalytic property of the sheetlike nanostructured hybrid photocatalyst composed with Sn_3O_4 and rGO (GQD)[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(9): 6056–6059.
- [11] JI Y C, YANG R Q, WANG L W, et al. Visible light active and noble metal free $\text{Nb}_4\text{N}_5/\text{TiO}_2$ nanobelt surface heterostructure for plasmonic enhanced solar water splitting[J]. Chem Eng J, 2020, 402: 126226.
- [12] YU X, REN N, QIU J, et al. Killing two birds with one stone: to eliminate the toxicity and enhance the photocatalytic property of CdS nanobelts by assembling ultrafine TiO_2 nanowires on them[J]. Sol Energy Mat Sol Cells, 2018, 183: 41–47.
- [13] YU X, WANG L F, ZHANG J, et al. Hierarchical hybrid nanostructures of Sn_3O_4 on N doped TiO_2 nanotubed with enhanced photocatalytic performance[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(37): 19129–19136.
- [14] SU W Y, ZHANG Y F, LI Z H, et al. Multivalency iodine doped TiO_2 : preparation, characterization, theoretical studies, and visible-light photocatalysis[J]. Langmuir, 2008, 24(7): 3422–3428.
- [15] WANG Z Q, WEN B, HAO Q Q, et al. Localized excitation of Ti^{3+} ions in the photoabsorption and photocatalytic activity of reduced rutile TiO_2 [J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(28): 9146–9152.
- [16] GAO F, CHEN X Y, YIN K B, et al. Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO_3 nanoparticles[J]. Adv Mater, 2007, 19(19): 2889–2892.
- [17] ZONG X, YAN H J, WU G P, et al. Enhancement of photocatalytic H_2 evolution on CdS by loading MoS_2 as cocatalyst under visible light irradiation[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(23): 7176–7177.
- [18] 杨瑞琪, 丁龙华, 任娜, 等. 具有增强可见光催化活性的 Co 掺杂 Sn_3O_4 纳米光催化剂[J]. 分子科学学报, 2021, 37(3): 198–205.
YANG Ruiqi, DING Longhua, REN Na, et al. J Molecular Sci (in Chinese), 2021, 37(3): 198–205.
- [19] YU X, JIN X, CHEN X Y, et al. A microorganism bred $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$ heterostructure for whispering gallery mode resonance assisted plasmonic photocatalysis[J]. ACS Nano, 2020, 14(10): 13876–13885.
- [20] YU X, WANG S, ZHANG X D, et al. Heterostructured nanorod array with piezophototronic and plasmonic effect for photodynamic bacteria killing and wound healing[J]. Nano Energy, 2018, 46: 29–38.
- [21] YU X, ZHAO Z H, SUN D H, et al. TiO_2/TiN core/shell nanobelts for efficient solar hydrogen generation[J]. Chem Comm, 2018, 54(47): 6056–6059.
- [22] ZHOU W J, DU G J, HU P G, et al. Nanopaper based on Ag/TiO_2 nanobelts heterostructure for continuous-flow photocatalytic treatment

- of liquid and gas phase pollutants[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 197: 19–25.
- [23] YU X, ZHAO Z H, ZHANG J, et al. Rutile nanorod/anatase nanowire junction array as both sensor and power supplier for high-performance, self-powered, wireless UV photodetector[J]. *Small*, 2016, 12(20): 2759–2767.
- [24] ZHENG Z K, HUANG B B, QIN X Y, et al. Strategic synthesis of hierarchical TiO_2 microspheres with enhanced photocatalytic activity[J]. *Chem Eur J*, 2010, 16(37): 11266–11270.
- [25] YU X, HAN X, ZHAO Z H, et al. Hierarchical TiO_2 nanowire/graphite fiber photoelectrocatalysis setup powered by a wind-driven nanogenerator: a highly efficient photoelectrocatalytic device entirely based on renewable energy[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 19–27.
- [26] ERJAVEC B, HUDOKLIN P, PERC K, et al. Glass fiber-supported TiO_2 photocatalyst: Efficient mineralization and removal of toxicity/estrogenicity of bisphenol A and its analogs[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 183: 149–158.
- [27] CHAN A H C, CHAN C K, BARFORD J, et al. Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing wastewater[J]. *Water Res*, 2003, 37(5): 1125–1135.
- [28] ZHANG X W, ZHANG T, NG J W, et al. High-performance multifunctional TiO_2 nanowire ultrafiltration membrane with a hierarchical layer structure for water treatment[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(23): 3731–3736.
- [29] YANG R Q, LIANG N, CHEN X Y, et al. $\text{Sn}/\text{Sn}_3\text{O}_{4-x}$ heterostructure rich in oxygen vacancy with enhanced visible light photocatalytic oxidation performance[J]. *Int J Miner Metall Mater*, 2021, 28(1): 150–159.
- [30] YANG R Q, SONG G X, WANG L W, et al. Full solar spectrum driven antibacterial therapy over hierarchical $\text{Sn}_3\text{O}_4/\text{PDINH}$ with enhanced photocatalytic activity[J]. *Small*, 2021, 17(39): 2102744.
- [31] YANG R Q, JI Y C, WANG L W, et al. Crystalline Ni-doped Sn_3O_4 nanosheets for photocatalytic H_2 production[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(9): 9268–9275.
- [32] YANG R Q, JI Y C, LI Q, et al. Ultrafine Si nanowires/ Sn_3O_4 nanosheets 3D hierarchical heterostructured array as a photoanode with high-efficient photoelectrocatalytic performance[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 256: 117798.