

# 以水热炭为模板制备TiO<sub>2</sub>光催化剂及其光催化性能研究

王晓静 张启明 刘阳生<sup>†</sup>

北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871; <sup>†</sup> 通信作者, E-mail: yshliu@pku.edu.cn

**摘要** 以水热炭为模板, 采用溶胶-凝胶法制备TiO<sub>2</sub>光催化剂, 并采用X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和BET比表面积测定等方法, 对催化剂的物相、组成、形貌和比表面积等进行表征。通过光催化降解甲基橙溶液, 评价样品的光催化性能。研究表明: 与TiO<sub>2</sub>相比, 以水热炭为模板制备的HTC-TiO<sub>2</sub>具有更高的热稳定性, 在煅烧温度较高时仍保持锐钛矿型。HTC-TiO<sub>2</sub>具有水热炭的片状结构特征, TiO<sub>2</sub>颗粒在HTC表面分散较好, 晶体粒径更小, 比表面积增加, 从而提高其光催化活性。当煅烧温度为450°C时, 以水热炭为模板制备的HTC-TiO<sub>2</sub>对甲基橙的降解率在550 W碘钨灯光照2小时后达到40.6%, 光催化效率比TiO<sub>2</sub>(16.2%)提高1.5倍。

**关键词** 水热炭; TiO<sub>2</sub>; 溶胶-凝胶法; 甲基橙; 光催化

**中图分类号** X705

## Synthesis and Photocatalytic Property of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Using Hydrochars as Template

WANG Xiaojing, ZHANG Qiming, LIU Yangsheng<sup>†</sup>

College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871; <sup>†</sup> Corresponding author, E-mail: yshliu@pku.edu.cn

**Abstract** Using hydrochars as template, TiO<sub>2</sub> photocatalysts were prepared by the sol-gel method. The samples were characterized with X-ray diffraction (XRD), Fourier infrared spectrum (FT-IR), scanning electron microscope (SEM) and BET specific surface area measurement. The photocatalytic activity was investigated by degradation of methyl orange (MO) as target pollutant in the solution. The results showed that HTC-TiO<sub>2</sub> remained anatase type at high calcination temperature due to the higher thermal stability than TiO<sub>2</sub>. The TiO<sub>2</sub> particles were almost uniformly dispersed on the surface of HTC. HTC-TiO<sub>2</sub> had smaller crystal sizes, bigger specific surface area and the flake structure, which had the same structure character as the hydrochars micro-structure and was beneficial to improve the photocatalytic activity. The degradation rate of MO under 550 W iodine-tungsten lamp illumination for 2 hours was 40.6% in presence of HTC-TiO<sub>2</sub> calcined at 450°C, which increased by 1.5 times more than those in presence of TiO<sub>2</sub> (16.2%).

**Key words** hydrochars; TiO<sub>2</sub>; sol-gel method; methyl orange; photocatalysis

我国是粮食生产大国, 具有丰富的秸秆资源, 秸秆产量逐年增长。2015年, 我国主要农作物秸秆理论产量达10.4亿吨, 可收集资源量为9.0亿吨, 以水稻、小麦、玉米等为主<sup>[1]</sup>。在我国的传统农业中,

农民收入水平较低, 秸秆是家庭能源的重要来源, 用于做饭取暖, 使其得到有效利用。随着时代的进步, 农村经济取得巨大发展, 人民生活用能方式发生改变, 更多地使用煤炭、天然气等化石燃料, 导

深圳市科创委学科布局基础研究项目(JCYJ20160330095359100)资助

收稿日期: 2017-12-26; 修回日期: 2018-02-24; 网络出版日期: 2018-11-04

致大量秸秆无处消纳,从而产生诸多问题。秸秆作为一种生物质资源具有较高的综合利用价值,如果处理得当,将是一笔宝贵的财富<sup>[2-3]</sup>。

水热碳化是在一个密闭的系统中,以生物质为原料,水为反应媒介,在一定温度(150~300°C)以及自发压力下,原料经过一系列复杂反应而转化成碳材料的过程。该技术无需对原料进行前期干燥处理,特别适合处理农作物秸秆等含水率高的生物质废弃物;与现有秸秆处理技术相比,处理时间短,处理效率高;操作简单,反应条件温和,易于控制;环境友好,产品价值高,是一种绿色、可持续的产碳途径<sup>[4-5]</sup>。其固相产物水热炭具有多种优良性能,应用前景广泛。一方面,水热炭的热值升高,品质接近褐煤,污染物含量较少,可作为清洁的固体燃料<sup>[6-12]</sup>;另一方面,水热炭尺寸较小,形态较好,富含含氧官能团,有望经过改性后用作吸附剂、光催化剂等环境功能材料<sup>[13-15]</sup>,或者利用纳米技术处理为高效、稳定、具有纳米尺度的碳功能材料,将其应用于燃料电池、电极材料等领域<sup>[16-17]</sup>。因此,水热炭产品的应用研究是实现生物质废弃物资源循环利用的关键步骤。

近年来,因降解污染物效率高且无二次污染等特点,光催化技术在环境污染治理领域引起广泛关注。在众多光催化剂中,TiO<sub>2</sub>光催化剂因其化学性质稳定、光催化活性高、无毒等优点,可以用于降解液相中的有机污染物,成为研究和应用最广泛的光催化剂<sup>[18-20]</sup>。但是,TiO<sub>2</sub>纳米光催化剂因颗粒细小而回收困难,且对太阳光的利用率不高;块状TiO<sub>2</sub>存在比表面积较小、吸附性能较差、降解污染物所用时间较长等问题。为促进光催化技术在环境污染治理方面的应用,人们在合成条件控制<sup>[21]</sup>、多孔载体负载<sup>[22-23]</sup>和TiO<sub>2</sub>改性<sup>[24-27]</sup>等方面进行研究,同时开发了BiVO<sub>4</sub><sup>[27-29]</sup>和BiOX (X=Cl, Br, I)<sup>[30-32]</sup>等多种新型光催化剂。研究表明,光催化剂的催化活性不仅与其能级分布有关,还受到催化剂形貌和结构等因素的影响<sup>[33-36]</sup>。在光催化剂合成过程中加入模板,可以对光催化剂的形貌进行调控,能够有效地提高其光催化性能。与其他模板相比,水热炭一方面尺寸较小,形态较好,含有丰富的含氧官能团,能够对TiO<sub>2</sub>光催化剂的形成起较好的导向和约束作用;另一方面,其原料来源广泛,廉价易得,环境友好,在一定程度上实现了秸秆废弃物的资源化利用。与同样是生物质生成的生物炭和活性炭等

材料相比,水热炭的制备条件更温和,易于调控形貌,无需干燥和高温处理,能够降低能耗。目前,对水热炭在光催化剂合成领域的应用研究还较少。因此,本文选择水热炭为模板制备TiO<sub>2</sub>光催化剂,为水热炭在光催化剂合成领域的应用提供一种有效的研究思路。

本实验以玉米秸秆制得的水热炭为模板,采用溶胶-凝胶法制备HTC-TiO<sub>2</sub>光催化剂,并采用X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和BET比表面积测定等方法,对催化剂的物相、组成、形貌和比表面积等进行表征,并对HTC-TiO<sub>2</sub>光催化降解甲基橙的效果进行实验探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

玉米秸秆样品取自山西省晋中市平遥县农村,经过一周风干后用粉碎机粉碎,通过20目(0.84 mm)标准筛对秸秆粉末进行筛分,筛分后的秸秆粉末置于干燥的自封袋中保存备用。

试剂:钛酸四丁酯(Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>,分析纯)和无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH,分析纯)购自北京市通广精细化工公司,硝酸(HNO<sub>3</sub>,分析纯)购自西陇科学股份有限公司,甲基橙(C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S)购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水为超纯水。

仪器:水热反应釜(FK1610082型,大连三灵电力电子设备厂)、箱式马弗炉(SRJX-5-13型,天津市泰斯特仪器有限公司)、电子分析天平(BSA124S型,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)、电热鼓风干燥箱(DHG-9140A型,上海一恒科学仪器有限公司)、恒温磁力加热搅拌器(85-2型,常州国华电器有限公司)、超声波清洗器(KQ-700E型,昆山市超声仪器有限公司)、紫外可见分光光度计(UV-1800型,日本岛津公司)、550W碘钨灯、自制双层光催化反应器。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 水热炭(HTC)的制备

将10 g粉碎后的玉米秸秆样品与200 mL超纯水混合均匀,置于水热反应釜中,将反应釜密封好,在240°C下进行水热反应3小时。待反应完毕,打开冷却水使反应釜降温后,打开反应釜,将固体产物取出,在105°C干燥箱中烘干24小时至恒重,得到水热炭,保存备用。

### 1.2.2 光催化剂(HTC-TiO<sub>2</sub>)的制备

将5 mL钛酸四丁酯和15 mL无水乙醇及0.5 g水热炭搅拌混合,另外量取一定量的乙醇、水和硝酸混合(体积比为5:15:1),在搅拌状态下缓慢滴加到上述溶液中,得到淡黄色溶胶。充分搅拌10小时后静置,凝胶陈化。待陈化24小时后,在80°C干燥箱中烘干,研磨成粉末。将上述所得粉末置于坩埚中,放入马弗炉,分别于450°C和650°C下煅烧3小时(升温速率为5°C/min)后,再次研磨,得到HTC-TiO<sub>2</sub>光催化剂,分别记为HTC-TiO<sub>2</sub>-450和HTC-TiO<sub>2</sub>-650,保存备用。

同时,为了比较光催化剂性能,采用上述方法制备得到未采用水热炭为模板的TiO<sub>2</sub>光催化剂,分别记为TiO<sub>2</sub>-450和TiO<sub>2</sub>-650,保存备用。

### 1.3 样品性能表征

采用XRD-PANalytical粉末衍射仪对样品的物相进行分析,扫描范围5°~80°,扫描时间为8分钟。采用FT-IR对样品的官能团组成进行分析。采用SEM对样品的形貌进行分析。采用BET比表面积测定仪对样品的比表面积进行分析。

### 1.4 光催化性能测定

向100 mL光催化反应器中加入50 mL浓度为40 mg/L的甲基橙溶液和0.025 g光催化剂样品。先避光磁力搅拌30分钟,达到吸附平衡。采用550 W碘钨灯为光源,灯距为20 cm,光照2小时,在此过程中每隔20分钟取样一次,用Φ45 μm滤膜过滤后,在紫外可见分光光度计上测定其吸光度( $\lambda_{\max}$ =463 nm)。与原溶液吸光度进行比较,按下式计算甲基橙溶液的光催化降解率。

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

其中, $\eta$ 为甲基橙溶液的光催化降解率(%), $C_0$ 为待降解甲基橙溶液的初始浓度(mg/L), $C_t$ 为反应过程中 $t$ 时刻甲基橙溶液的浓度(mg/L), $A_0$ 为待降解甲基橙溶液的初始吸光度, $A_t$ 为反应过程中 $t$ 时刻甲基橙溶液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品性能表征

#### 2.1.1 XRD 分析

TiO<sub>2</sub>主要有3种晶型,分别为板钛矿型、锐钛矿型和金红石型,其中锐钛矿型TiO<sub>2</sub>具有较好的光

催化活性。图1为不同煅烧温度下制备的HTC-TiO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>光催化剂样品的XRD谱,可以看出,450°C煅烧的TiO<sub>2</sub>样品为锐钛矿型,其特征峰与标准卡(00-021-1272)吻合。当煅烧温度升高到650°C时,TiO<sub>2</sub>样品完全转变为金红石型,其特征峰与标准卡(00-021-1276)吻合。对于HTC-TiO<sub>2</sub>样品,煅烧温度为450°C时为锐钛矿型,其特征峰比TiO<sub>2</sub>样品更宽,强度更低。当煅烧温度升高到650°C时,该特征峰的位置不变,但强度增加,峰宽变窄,说明仍存在锐钛矿晶型,且结晶更加完善,同时出现金红石特征峰,说明HTC-TiO<sub>2</sub>样品比TiO<sub>2</sub>样品具有更高的热稳定性。另外,水热炭的添加有利于TiO<sub>2</sub>颗粒的高度分散,提高催化剂的比表面积,同时对TiO<sub>2</sub>晶粒的生长具有阻碍作用。

根据Scherrer公式,由101晶面计算出不同温度煅烧后的HTC-TiO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>样品的晶粒尺寸见表1。可以看出,煅烧温度升高,晶体粒径逐渐增大,这是由于煅烧温度升高使样品结晶度提高,光催化活性降低。以水热炭为模板制备的TiO<sub>2</sub>样品晶体粒径明显小于无模板制备的TiO<sub>2</sub>样品,据此推测,以水热炭为模板制备的样品由于具有较小的晶粒尺寸,可使其光催化活性点位增加,因此具有更高的光催化活性。

#### 2.1.2 FT-IR 分析

图2为水热炭及不同煅烧温度下制备的HTC-TiO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>光催化剂样品在常温下4000~400 cm<sup>-1</sup>的红外光谱。水热炭由玉米秸秆经过水热反应制备得到,通过水热反应破坏玉米秸秆中的纤维素等成分,

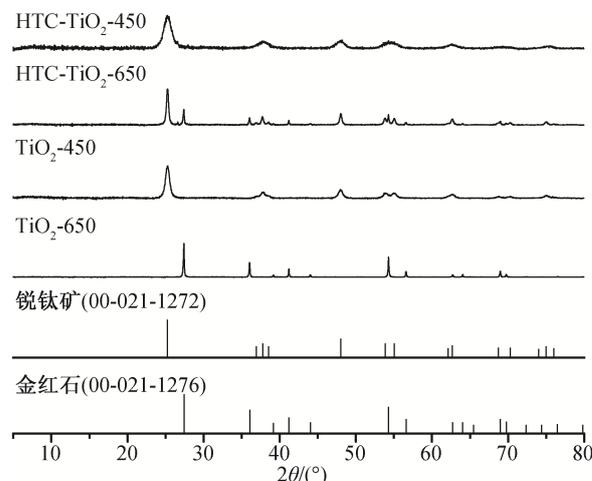


图1 不同TiO<sub>2</sub>样品的XRD谱  
Fig. 1 XRD patterns of different TiO<sub>2</sub> samples

表 1 不同 TiO<sub>2</sub> 样品的晶粒尺寸  
Table 1 Crystallite sizes of different TiO<sub>2</sub> samples

样品名称	晶粒尺寸/nm
HTC-TiO <sub>2</sub> -450	30.7
HTC-TiO <sub>2</sub> -650	103.3
TiO <sub>2</sub> -450	47.6
TiO <sub>2</sub> -650	131.9

其主要元素是C, H和O。由水热炭样品图谱可以看出, 水热炭具有丰富的含氧官能团。在3338 cm<sup>-1</sup>处的特征峰是羟基O—H伸缩振动所致, 在2927 cm<sup>-1</sup>处的特征峰是脂肪族C—H伸缩振动产生, 在1694 cm<sup>-1</sup>处的特征峰是羰基振动所致, 在1598, 1512和1452 cm<sup>-1</sup>附近的特征峰是苯环结构的特征峰, 说明水热炭中仍存在部分纤维素等碳水化合物结构, 同时具有类似石墨的苯环结构。从HTC-TiO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>样品图谱可以看出, 经煅烧后, 水热炭有机物的吸收峰基本消失, 说明水热炭已基本上煅烧完全, 这与前述XRD表征结果一致。在400~500 cm<sup>-1</sup>附近出现Ti—O伸缩振动的特征峰, 无模板时, 煅烧温度升高, 此峰发生分裂, 且峰形锐化, 而以水热炭为模板时能够延缓此峰分裂的产生, 说明水热炭模板的添加对光催化剂的结构有一定影响。

### 2.1.3 SEM 和 BET 分析

图3为水热炭及不同煅烧温度下制备的HTC-TiO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>光催化剂样品的SEM照片。从图3(a)可见, 水热炭为不规则的片层结构, 且表面存在部分孔隙。以水热炭为模板制备TiO<sub>2</sub>时, TiO<sub>2</sub>凝胶与水热炭表面丰富的含氧官能团以氢键相连, 由于受到水热炭固有形状的约束, 在高温煅烧时对TiO<sub>2</sub>晶体的生长起到一定的导向和约束作用, 从而形成片状结构(图3(b)和3(c))。随着煅烧温度升高, TiO<sub>2</sub>颗粒增大, 结晶度增高, 颗粒之间的结合也更加紧密。从图3(d)和3(e)可见, 无模板时, TiO<sub>2</sub>颗粒更大, 且更容易发生团聚, 650°C煅烧制得的TiO<sub>2</sub>样品更加密实, 形成短棒状结构, 结晶度更高, 说明是否添加水热炭模板和煅烧温度对样品的形貌有很大影响。许多研究表明, 光催化剂的表面形貌对其光催化活性有较大影响<sup>[37-40]</sup>。

样品经过BET测试, 当煅烧温度为450°C时, HTC-TiO<sub>2</sub>-450和TiO<sub>2</sub>-450的BET比表面积分别为111.5586和48.4849 m<sup>2</sup>/g(表2), 说明以水热炭为模板制备样品能够增加TiO<sub>2</sub>光催化剂的比表面积(提高1.3倍)。推测这种片状结构有利于制备比表面积更高的TiO<sub>2</sub>光催化剂, 有利于其光催化活性的改善。当煅烧温度较高时, TiO<sub>2</sub>颗粒之间的结合更加

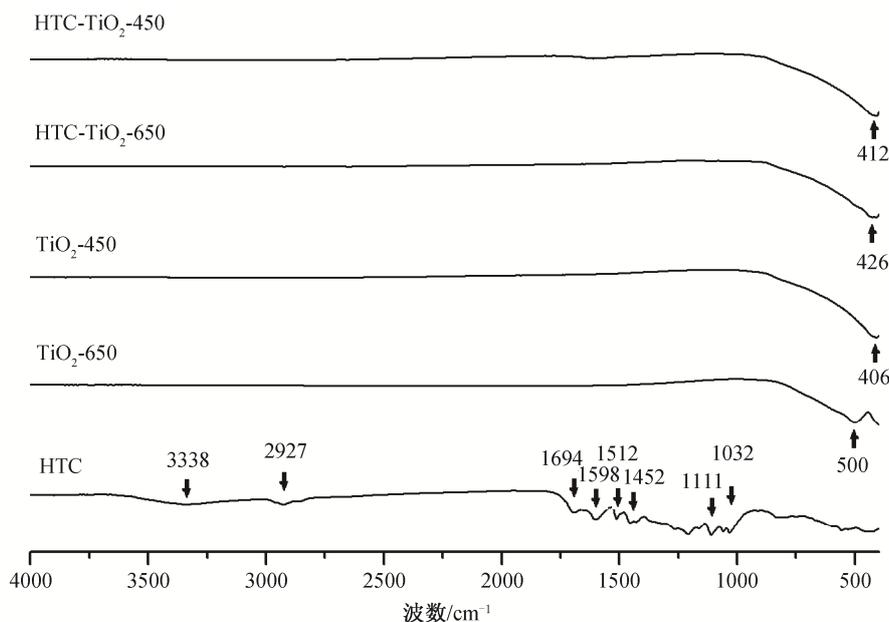
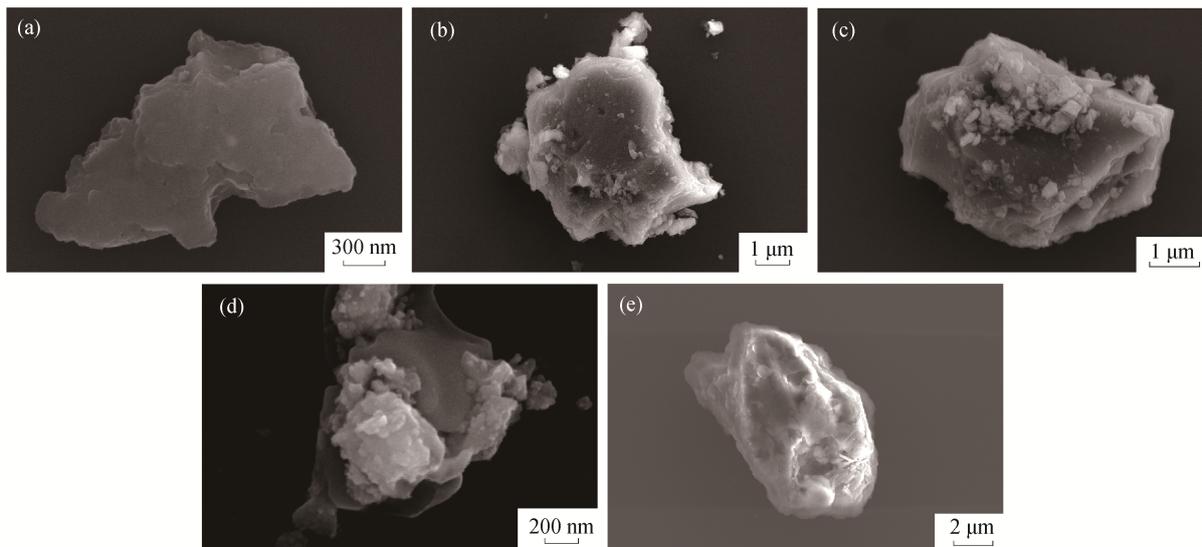


图 2 不同 TiO<sub>2</sub> 样品的红外光谱  
Fig. 2 FT-IR absorption spectras of different TiO<sub>2</sub> samples



(a) HTC; (b) HTC-TiO<sub>2</sub>-450; (c) HTC-TiO<sub>2</sub>-650; (d) TiO<sub>2</sub>-450; (e) TiO<sub>2</sub>-650

图 3 不同 TiO<sub>2</sub> 样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of different TiO<sub>2</sub> samples

表 2 不同 TiO<sub>2</sub> 样品的 BET 比表面积

Table 2 BET surface areas of different TiO<sub>2</sub> samples

样品名称	BET 比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
HTC	7.7062
HTC-TiO <sub>2</sub> -450	111.5586
HTC-TiO <sub>2</sub> -650	8.0246
TiO <sub>2</sub> -450	48.4849
TiO <sub>2</sub> -650	3.3868

紧密, 颗粒团聚明显, 体积增大, 比表面积下降, 可能导致其光催化活性有所降低, 因此煅烧温度不宜过高。

## 2.2 样品光催化性能

在550 W碘钨灯照射下, 将甲基橙作为目标污染物, 通过其降解率来评价不同样品的光催化性能。为了便于比较, 在同样条件下进行不加光催化剂仅光照的甲基橙降解实验(记为Blank), 结果如图4所示。结果表明, 甲基橙在此光照条件下基本上不发生降解。当加入以水热炭为模板, 煅烧温度450°C制备的TiO<sub>2</sub>光催化剂时, 光照2小时后甲基橙的降解率达到40.6%; 当煅烧温度升高到650°C时, 催化剂的光催化活性降低, 光照2小时后甲基橙的降解率为25.6%。当加入未以水热炭为模板制备的TiO<sub>2</sub>光催化剂时, 也发现同样的规律, 即煅烧温度为450°C时的催化剂光催化活性比煅烧温度为650°C

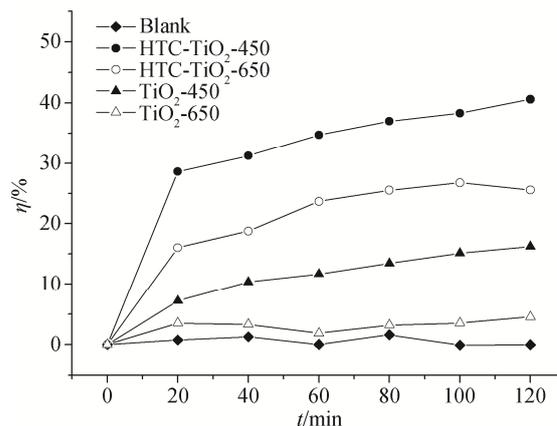


图 4 不同 TiO<sub>2</sub> 样品对甲基橙的光催化降解率

Fig. 4 Photocatalytic activities of different TiO<sub>2</sub> samples for degradation of MO

时更强, 光照2小时后甲基橙的降解率分别为16.2%和4.6%。这可能是由于煅烧温度较高时, 样品晶型由锐钛矿型转变为金红石型, 同时样品开始发生团聚, 比表面积下降, 样品的形貌发生变化, 从而影响其光催化活性, 这与前述XRD, SEM和BET的特征结果一致。

实验结果也表明, 以水热炭为模板制备的TiO<sub>2</sub>光催化剂的光催化活性均高于未采用模板制备的TiO<sub>2</sub>光催化剂, 说明制备过程中水热炭的加入能够明显提升TiO<sub>2</sub>光催化剂的光催化活性, 煅烧温度为450°C和650°C时分别提高1.5倍和4.6倍, 推测这种

以水热炭为模板制得的片状结构可能是其光催化活性提高的主要原因。

### 3 结论

本文以水热炭为模板,采用溶胶-凝胶法,制备了 HTC-TiO<sub>2</sub> 光催化剂。HTC-TiO<sub>2</sub> 具有水热炭片状结构特征,对 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的生长具有一定的抑制作用;TiO<sub>2</sub> 颗粒在 HTC 表面分散较好,使得其比表面积增加,从而提高其光催化活性。同时,水热炭的添加能够延缓 TiO<sub>2</sub> 晶型在热处理时由光催化活性较高的锐钛矿型向光催化活性较低的金红石型转变,使催化剂的热稳定性提高。当煅烧温度为 450℃ 时,以水热炭为模板制备的 HTC-TiO<sub>2</sub> 对甲基橙的降解率在 550 W 碘钨灯光照 2 小时后达到 40.6%,光催化效率比无模板样品(16.2%)提高 1.5 倍。因此,以水热炭为模板,能够明显地提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性,这为水热炭产品在催化剂合成领域的应用提供了一种有效的研究思路,为秸秆水热碳化处理及其资源化利用奠定了一定的理论基础。

### 参考文献

- [1] 毕于运,王亚静,高春雨.中国主要秸秆资源数量及其区域分布.农机化研究,2010,32(3):1-7
- [2] 牛文娟.主要农作物秸秆组成成分和能源利用潜力[D].北京:中国农业大学,2015
- [3] 刘瑞伟.我国农作物秸秆利用现状及对策.农业与技术,2009,29(1):7-9
- [4] 靳贞来,靳宇恒.国外秸秆利用经验借鉴与中国发展路径选择.世界农业,2015(5):129-132
- [5] 高英,石韬,汪君,等.生物质水热技术研究现状及发展.可再生能源,2011,29(4):77-83
- [6] Islam M A, Kabir G, Asif M, et al. Combustion kinetics of hydrochar produced from hydrothermal carbonisation of Karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls via thermogravimetric analysis. Bioresource Technology, 2015, 194: 14-20
- [7] Kambo H S, Dutta A. Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel. Energy Conversion & Management, 2015, 105: 746-755
- [8] Minaret J, Dutta A. Comparison of liquid and vapor hydrothermal carbonization of corn husk for the use as a solid fuel. Bioresource Technology, 2016, 200: 804-811
- [9] Lin Y, Ma X, Peng X, et al. Effect of hydrothermal carbonization temperature on combustion behavior of hydrochar fuel from paper sludge. Applied Thermal Engineering, 2015, 91: 574-582
- [10] Smith A M, Singh S, Ross A B. Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar. Fuel, 2016, 169: 135-145
- [11] Elaigwu S E, Greenway G M. Microwave-assisted and conventional hydrothermal carbonization of lignocellulosic waste material: comparison of the chemical and structural properties of the hydrochars. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2016, 118: 1-8
- [12] Pala M, Kantarli I C, Buyukisik H B, et al. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: a comparative evaluation. Bioresource Technology, 2014, 161(3): 255-262
- [13] Wiedner K, Rumpel C, Steiner C, et al. Chemical evaluation of chars produced by thermochemical conversion (gasification, pyrolysis and hydrothermal carbonization) of agro-industrial biomass on a commercial scale. Biomass & Bioenergy, 2013, 59(9): 264-278
- [14] Jain A, Balasubramanian R, Srinivasan M P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: a review. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 789-805
- [15] Islam M A, Benhouria A, Asif M, et al. Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 52: 57-64
- [16] Nizamuddin S, Mubarak N M, Tiripathi M, et al. Chemical, dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell. Fuel, 2016, 163: 88-97
- [17] Yin H, Lu B, Xu Y, et al. Harvesting capacitive carbon by carbonization of waste biomass in molten salts. Environmental Science & Technology, 2014, 48(14): 8101-8108
- [18] Paramasivam I, Jha H, Liu N, et al. A review of photocatalysis using self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes and other ordered oxide nanostructures. Small, 2012, 8(20): 3073-3103

- [19] 张杰, 王超, 王焕英.  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  纳米复合材料光催化降解甲基橙的动力学研究. *人工晶体学报*, 2014, 43(8): 2149–2153
- [20] 赵晓萌, 曹立新, 高荣杰, 等. 利用离子交换法制备银沉积二氧化钛纳米结构及其光催化性能的研究. *人工晶体学报*, 2014, 43(9): 2171–2177
- [21] Wang J, Yu J, Liu Z, et al. A simple new way to prepare anatase  $\text{TiO}_2$  hydrosol with high photocatalytic activity. *Semiconductor Science & Technology*, 2005, 20(8): L36–L39
- [22] Guesh K, Mayoral Á, Márquez-Álvarez C, et al. Enhanced photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$ , supported on zeolites tested in real wastewaters from the textile industry of Ethiopia. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2016, 225: 88–97
- [23] Li C, Lu H, Lin Y, et al. Self-sacrificial templating synthesis of self-assembly 3D layered double hydroxide nanosheets using nano- $\text{SiO}_2$  under facile conditions. *RSC Advances*, 2016, 6(99): 97237–97240
- [24] Zhao J, Li Y, Zhu Y, et al. Enhanced  $\text{CO}_2$  photoreduction activity of black  $\text{TiO}_2$ -coated Cu nanoparticles under visible light irradiation: role of metallic Cu. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 510: 34–41
- [25] Epifani M, Comini E, Diaz R, et al. Acetone sensors based on  $\text{TiO}_2$  nanocrystals modified with tungsten oxide species. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 665: 345–351
- [26] 吴爱琴, 赵煦曼, 沈林叶, 等. 不同有机分子修饰对二氧化钛光降解甲基橙的影响. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 2127–2131
- [27] Chung C Y, Lu C H. Reverse-microemulsion preparation of visible-light-driven nano-sized  $\text{BiVO}_4$ . *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, 502(1): L1–L5
- [28] Xi Z, Ai Z, Jia F, et al. Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of  $\text{BiVO}_4$ , with different crystalline phases. *Materials Chemistry & Physics*, 2007, 103(1): 162–167
- [29] Chen L, Meng D, Wu X, et al. Shape-controlled synthesis of novel self-assembled  $\text{BiVO}_4$ , hierarchical structures with enhanced visible light photocatalytic performances. *Materials Letters*, 2016, 176: 143–146
- [30] Henríquez A, Mansilla H D, Freer J, et al. Selective oxofunctionalization of cyclohexane over titanium dioxide-based and bismuth oxyhalide ( $\text{BiOX}$ ,  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) photocatalysts by visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 252–262
- [31] Cheng H, Huang B, Dai Y. Engineering  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 2009–2026
- [32] Chang Xiaofeng, Huang Jun, Cheng Cheng, et al.  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) photocatalysts prepared using  $\text{NaBiO}_3$ , as the Bi source: Characterization and catalytic performance. *Catalysis Communications*, 2010, 11(5): 460–464
- [33] Nakata K, Fujishima A.  $\text{TiO}_2$ , photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry & Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012, 13(3): 169–189
- [34] Liu B, Nakata K, Sakai M, et al. Mesoporous  $\text{TiO}_2$  core-shell spheres composed of nanocrystals with exposed high-energy facets: facile synthesis and formation mechanism. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2011, 27(13): 8500–8508
- [35] 吕红金, 江萍, 刘宇珊, 等. 不同形貌纳米 $\text{ZnO}$ 的合成及其光催化性能研究. *功能材料*, 2010, 41(2): 292–295
- [36] Katsumata K, Okazaki S, Cordonier C E, et al. Preparation and characterization of self-cleaning glass for vehicle with niobia nanosheets. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(4): 1236–1241
- [37] Wang M, Liu Q, Jiang C Z. Characterization and photocatalytic activity of  $\text{FeVO}_4$  photocatalysts synthesized via a surfactant-assisted sol-gel method. *Advanced Materials Research*, 2011, 197/198: 926–930
- [38] Liu H, He Y, Liang X. Magnetic photocatalysts containing  $\text{TiO}_2$  nanocrystals: morphology effect on photocatalytic activity. *Journal of Materials Research*, 2014, 29(1): 98–106
- [39] Zhang C, Zhang H, Zhang K, et al. Photocatalytic activity of  $\text{ZnWO}_4$ : band structure, morphology and surface modification. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(16): 14423–14432
- [40] Tang Y, Wee P, Lai Y, et al. Hierarchical  $\text{TiO}_2$  nanoflakes and nanoparticles hybrid structure for improved photocatalytic activity. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 116(4): 2772–2780