DOI: 10.11895/j.issn.0253-3820.171378

二氧化钛光催化产生超氧自由基的形态分布研究

王 丹 赵利霞* 张 辉 郭良宏
(中国科学院生态环境研究中心 环境化学与生态毒理国家重点实验室,北京 100085)

摘 要 超氧阴离子自由基($O_2^{\cdot-}$)是 TiO_2 光催化反应过程中产生的重要活性氧物种。本研究使用硝基四氮唑蓝(NBT)作为超氧自由基捕获剂,将其与 TiO_2 混合后光照,研究 TiO_2 光反应过程中产生的总 $O_2^{\cdot-}$;然后采用连续流动-分光光度法,将 TiO_2 光照后,再与 NBT 混合,研究 TiO_2 光反应过程中表面吸附的 $O_2^{\cdot-}$。在此基础上,研究了 3 种不同晶相 TiO_2(锐钛矿、金红石、P25)光催化反应中生成的总 $O_2^{\cdot-}$ 和表面吸附的 $O_2^{\cdot-}$。结果表明,3 种不同晶相 TiO_2 的总 $O_2^{\cdot-}$ 生成量依次为 P25>锐钛矿>金红石;而表面吸附的 $O_2^{\cdot-}$ 的生成量相差不大,锐钛矿表面吸附 $O_2^{\cdot-}$ 略高。不同于以往仅对光催化反应中总活性氧(ROS)检测,本研究同时还对吸附在颗粒物表面 ROS 的产生和分布进行研究,有助于加深光催化污染物降解和微生物消毒作用机制的认识和理解。

关键词 二氧化钛; 光催化; 超氧阴离子自由基; 形态分布

1 引 言

TiO_2 是一种高效光催化剂,具有廉价、化学性质稳定、毒性小、绿色环保等优点,已在环境清洁和修复等领域得到了广泛应用。在光催化降解反应中,活性氧的产生类型及其作用一直是污染物降解转化的基础和关键问题。TiO_2 光催化反应中生成的活性氧主要有羟基自由基(·OH)、超氧阴离子自由基($O_2^{\cdot-}$)和过氧化氢(H_2O_2)3 种。其中, $O_2^{\cdot-}$ 是一种重要的活性氧物种,当氧气分子吸附到被光激发的处于还原态 TiO_2 表面后,氧气得到一个电子生成 $O_2^{\cdot-}$。$O_2^{\cdot-}$ 的生成抑制了电子-空穴的复合,从而提高了光催化反应的量子产率;氧气得电子反应速率较低,是光催化过反应过程中限速步骤[1],因此,$O_2^{\cdot-}$ 的生成在光催化反应中起着关键作用。另一方面,由于活性氧自由基的反应活性强、寿命短,一些研究者认为短寿命活性氧自由基在污染物的光降解矿化及抗菌过程中直接参与了反应[2,3]。但是 TiO_2 光催化反应是非均相反应,产生的 $O_2^{\cdot-}$ 可能会以吸附于颗粒物表面或游离溶液中两种形式存在。因此,研究 $O_2^{\cdot-}$ 的生成及其存在形式有助于加深对光催化作用机制的认识和理解,进而为提高光催化效率提供指导思路和理论依据。

有关 TiO_2 光催化反应中生成 $O_2^{\cdot-}$ 检测方法已有很多报道,包括电子自旋共振(ESR)[4,5]、电化学法[6,7]、分光光度法[8~10]、荧光法[11]等,这些方法需要特异性探针进行捕获,然后分离检测,整个过程仅仅提供了 $O_2^{\cdot-}$ 是否生成及其产生的量等信息,但对其存在形式,例如生成的 $O_2^{\cdot-}$ 是存在于 TiO_2 纳米颗粒表面还是游离在溶液中等获取的信息还比较少。仅见几篇关于 $O_2^{\cdot-}$ 可能吸附在 TiO_2 表面的报道,如 Attwood 等[12]通过 EPR 光谱证实在真空条件下光激发 TiO_2 产生的 $O_2^{\cdot-}$ 吸附在表面,并且在室温条件下 $O_2^{\cdot-}$ 可以在完全脱水的 TiO_2 表面稳定存在数天。Nakamura 等[13]利用原位红外光谱技术发现了 TiO_2 胶体中表面过氧物种的存在(Ti(O_2)),可以在黑暗条件下存在数十分钟。Nosaka 研究组[14,15]利用化学发光技术研究了 TiO_2 光催化溶液中 $O_2^{\cdot-}$ 的生成,并从衰减曲线入手,分析 $O_2^{\cdot-}$ 地衰减过程和途径,推测 $O_2^{\cdot-}$ 部分有可能存在于 TiO_2 表面。但这些研究均未直接检测到 TiO_2 胶体溶液中表面 $O_2^{\cdot-}$,更缺乏表面 $O_2^{\cdot-}$ 占其总 $O_2^{\cdot-}$ 的比例及其存在形态的信息。另外,对于自由基对污染物降解转化作用的研究,通常是光催化剂与化学物质先混合,然后给予混合溶液紫外光照,由此测定其光催化降解活性。因而,无法确定光催化产生的 $O_2^{\cdot-}$ 的过程是与纳米颗粒表面结合或扩散到溶液中,也无法确定表面吸附

2017-10-25 收稿;2017-11-04 接受
本文系国家重大发展研究计划(No. 2016YFA0203102)、中科院先导专项(No. XDB14040100)和国家自然科学基金(Nos. 21677152, 91543203, 21577156)项目资助
* E-mail: zlx@rcees.ac.cn

$O_2^{\cdot-}$ 的产生量及 TiO_2 光催化反应中产生 $O_2^{\cdot-}$ 的存在形态。

本研究选用硝基四氮唑蓝(NBT)作为探针，NBT 在 $O_2^{\cdot-}$ 作用下，得到电子还原生成不溶于水的蓝色甲臜，最大吸收峰出现在 680 nm。当 NBT 过量时，体系中只生成单甲臜，且其生成量与 $O_2^{\cdot-}$ 生成量呈线性相关。基于此，采用传统方法研究 NBT 与 TiO_2 混合后光照，TiO_2 光反应过程中产生总 $O_2^{\cdot-}$ 及其在 NBT 转化中的作用；采用连续流动-分光光度法，将 TiO_2 光照后，再与 NBT 混合，研究 TiO_2 光反应过程中表面吸附 $O_2^{\cdot-}$ 的产生量及其在 NBT 转化中的作用；并进一步考察了 3 种商业化不同晶相 TiO_2 光催化反应中生成的 $O_2^{\cdot-}$ 及其形态分布。

2　实验部分

2.1　仪器与试剂

500 W 氙灯光源、365 nm 截止滤光片(畅拓科技有限公司)；蠕动泵、聚四氟乙烯管(保定兰格恒流泵有限公司)；Agilent 8453-紫外可见分光光度计(美国 Santa Clara 公司)。

3 种商品化的 TiO_2 纳米颗粒(锐钛矿、金红石、P25)、氯化硝基四氮唑蓝(NBT)(美国西格玛公司)；二甲基亚砜、乙二胺四乙酸、NaN_3、KOH、NaOH(国药集团化工试剂有限公司)。所用试剂均为分析纯，实验用水为超纯水(美国 Millipore 公司超纯水系统制备)。

2.2　TiO_2 光催化反应中总 $O_2^{\cdot-}$ 的产生

取 1 mL NBT(60 μmol/L)加入到 100 mL TiO_2 悬浮液(100 mg/L，pH=11)中，打开光源(见图 1A)。在不同时间点取出 1 mL 样品进行离心分离(12000 r/min，30 min)，弃去上清液，得到蓝色沉淀；加入 45% 2 mol/L KOH 和 55% DMSO 的混合液溶解甲臜，离心(12000 r/min，30 min)，沉淀为 TiO_2 颗粒，检测上清液中的还原性产物在 680 nm 处的吸光度。

2.3　TiO_2 光催化反应中表面吸附 $O_2^{\cdot-}$ 的产生

将 TiO_2 悬浮液(100 mg/L，pH=11)和 NBT 溶液(60 μmol/L)分别置于两个容器中，在蠕动泵的推动下两者通过聚乙烯管混合，从光反应器到混合处约需 10 s(图 1B)。打开光源后，光反应器中的 TiO_2 产生 $O_2^{\cdot-}$，经管路输送，与 NBT 混合，混合液中 TiO_2 表面吸附的 $O_2^{\cdot-}$ 会与 NBT 反应，生成还原性产物。在不同时间点取出 1 mL 混合样品进行离心分离(12000 r/min，30 min)，弃去上清液，得到蓝色沉淀；加入 45% 2 mol/L KOH 和 55% DMSO 的混合液溶解甲臜，再次离心(12000 r/min，30 min)，TiO_2 颗粒沉淀，测定上清液中的还原性产物在 680 nm 处的吸光度。

2.4　NBT 分光光度法对 $O_2^{\cdot-}$ 特异性检测

将 NBT (60 μmol/L)与 TiO_2(100 mg/L，pH=11)混合溶液中，分别加入超氧化物歧化酶(SOD)(5 μmol/L，$O_2^{\cdot-}$ 猝灭剂)[16]、EDTA(1 μmol/L，h^+猝灭剂)[17]、异丙醇(0.1 mmol/L，·OH 猝灭剂)[18]、NaN_3(1 μmol/L，$^1O_2$ 猝灭剂)[19]。打开光源，在不同时间点取出 1 mL 样品离心分离(12000 r/min，30 min)，弃去上清液，得到蓝色沉淀；加入 45% 2 mol/L KOH 和 55% DMSO 的混合液溶解甲臜，离心(12000 r/min，30 min)，检测上清液中的还原性产物在 680 nm 处的吸光度。

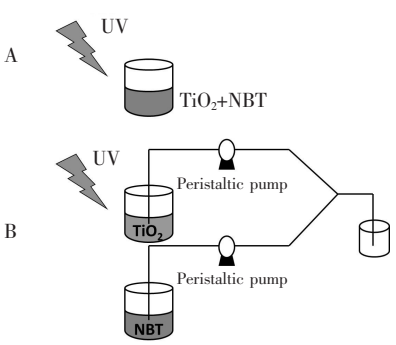

图 1　总 $O_2^{\cdot-}$ 和表面吸附 $O_2^{\cdot-}$ 检测示意图：(A)总 $O_2^{\cdot-}$；(B)表面吸附 $O_2^{\cdot-}$

Fig. 1　Diagram for detection of total $O_2^{\cdot-}$ and surface-adsorbed $O_2^{\cdot-}$: (A) total $O_2^{\cdot-}$, (B) surface-adsorbed $O_2^{\cdot-}$

3　结果与讨论

3.1　分光光度法检测 TiO_2 光催化反应中 $O_2^{\cdot-}$

检测 $O_2^{\cdot-}$ 的方法很多，其中分光光度法具有设备简单、操作简便等特点，用于 $O_2^{\cdot-}$ 检测更具实用性。目前，有关分光光度法检测 $O_2^{\cdot-}$ 的技术主要有过硫酸铵-四甲基乙二胺(AP-TEMED)羟胺氧化法、

邻苯三酚自氧化法、NBT 化学还原法等。羟胺氧化法线性相关性较差;邻苯三酚自氧化过程产物复杂,测定结果受外界环境影响。而 NBT 是一种 $O_2^{\cdot-}$ 特异性探针,它在 $O_2^{\cdot-}$ 作用下,得到电子还原生成不溶于水的蓝色甲臜。彩在碱性溶液中,单甲臜的吸光系数大于 10^4,灵敏度高[20],目前在生化领域已经得到广泛应用。因此,本研究选择 NBT 作为探针,检测 TiO_2 光催化反应中生成的 $O_2^{\cdot-}$。

NBT 与 $O_2^{\cdot-}$ 反应中,当 NBT 过量时,体系中只生成单甲臜;当 $O_2^{\cdot-}$ 过量时,NBT 先被还原生成单甲臜,单甲臜继续被还原生成二甲臜。二甲臜的两个四氮唑环均被还原,而单甲臜只有一个四氮唑环被还原;因此,单甲臜的生成量与 $O_2^{\cdot-}$ 生成量呈线性相关[21,22]。王大彬等[23]选择过量 NBT 作为检测探针。根据前期研究结果,TiO_2 光催化反应中生成的 $O_2^{\cdot-}$ 量约为 nmol/L 级,因此,首先选择了 3 个 μmol/L 级浓度的 NBT,利用传统的方法(图 1A),研究了 NBT 浓度对锐钛矿 TiO_2 光催化反应中总 $O_2^{\cdot-}$ 检测的影响。结果如图 2A 所示,随着光照时间延长,锐钛矿 TiO_2 溶液中生成的 $O_2^{\cdot-}$ 增多,NBT 被还原为甲臜的吸光度在逐渐升高。此外,当 NBT 浓度低于 60 μmol/L 时,其吸光度随着 NBT 浓度的增加而增加;而浓度高于 60 μmol/L 时,甲瓒的生成量基本保持不变。因此,本研究选择 60 μmol/L NBT 作为探针检测锐钛矿 TiO_2 光催化反应中生成 $O_2^{\cdot-}$。在此浓度下,研究 $O_2^{\cdot-}$ 产生与 NBT 还原产物甲臜的相关性,如图 2B 所示,随着 $O_2^{\cdot-}$ 浓度提高,吸光度增强,说明甲臜生成量越多。对响应信号进行线性回归,其方程为 $y=0.001x+0.243$,相关系数 R^2 为 0.935。

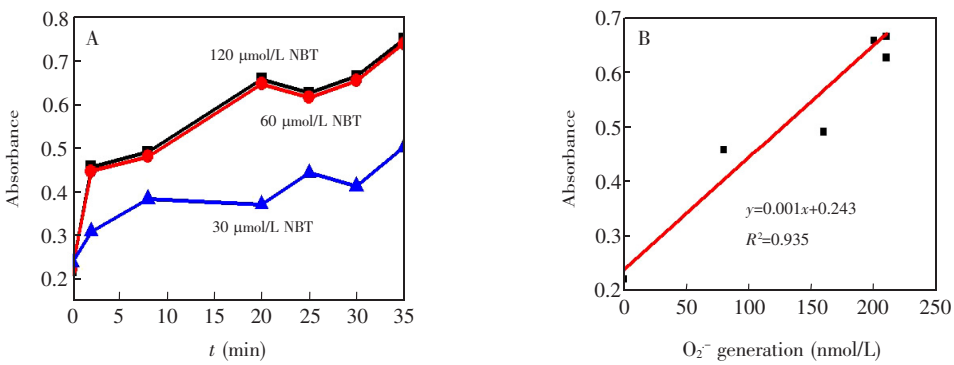

图 2 (A)NBT 浓度对锐钛矿 TiO_2 光催化反应中 $O_2^{\cdot-}$ 检测影响;(B) $O_2^{\cdot-}$ 产生与 NBT 转化相关性

Fig. 2 (A) Effect of nitroblue tetrazolium (NBT) concentration on $O_2^{\cdot-}$ detection in TiO_2 photocatalytic reaction; (B) Relationship between total $O_2^{\cdot-}$ generation and NBT transform

3.2 TiO_2 光催化反应中表面 $O_2^{\cdot-}$ 研究

TiO_2 光催化反应是异相反应,当体系中含有 TiO_2 纳米颗粒时,根据文献[12,13]报道,自由基如果吸附在颗粒物表面会更加稳定,并持久存在,其在光催化反应中可能更为重要。为了确定 TiO_2 光催化反应中是否会有表面 $O_2^{\cdot-}$ 的产生和存在,本研究设计了连续流动-分光光度法体系,将光照后的 TiO_2 悬浮液延迟一段时间后,再与 NBT 混合(图 1B),排除游离在溶液中的短寿命 $O_2^{\cdot-}$ 的干扰,研究产生的吸附在 TiO_2 表面 $O_2^{\cdot-}$。如图 3 所示,随着光照时间延长,NBT 转化还原产物甲臜的吸光度增加,当光照 20 min 后,NBT 转化趋于平稳,这与利用连续流动化学发光法检测 $O_2^{\cdot-}$ 的动态产生趋于一致[24],说明 TiO_2 表面可能存在 $O_2^{\cdot-}$,但与产生总 $O_2^{\cdot-}$ 诱导的 NBT 转化吸光度比较,其响应信号较低,约为 41.6%,说明 TiO_2 表面

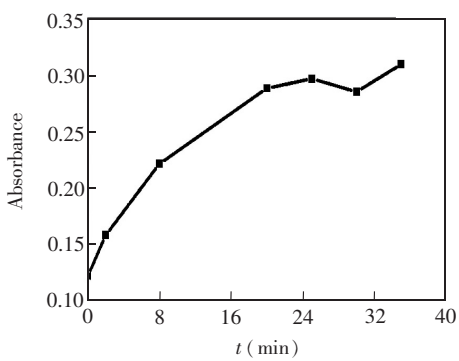

图 3 不同光照时间下,锐钛矿 TiO_2 表面 $O_2^{\cdot-}$ 产生与其 NBT 转化产物吸光度响应曲线

Fig. 3 Relationship between generation of surface-adsorbed $O_2^{\cdot-}$ and NBT transform with different illumination time

自由基对 NBT 的转化效率占总 $O_2^{\cdot-}$ 的 41.6%。

为了进一步验证本方法测试的信号来源于表面吸附 $O_2^{\cdot-}$ 而非溶液中的 $O_2^{\cdot-}$ 的信号，将光照后的 TiO_2 悬浮液尽快过滤，然后将滤液与 NBT 混合，检测其转化产物的吸光度。结果并未发现产生的吸收信号，因此可以认为本方法检测的信号主要来源于表面吸附 $O_2^{\cdot-}$。

3.3　NBT 分光光度法对 $O_2^{\cdot-}$ 检测特异性研究

考察了 NBT 分光光度法对 $O_2^{\cdot-}$ 特异性检测，向 TiO_2-NBT 体系中分别加入特异性自由基猝灭剂如 $O_2^{\cdot-}$ 猝灭剂 SOD、·OH 猝灭剂异丙醇、空穴(h^+)猝灭剂 EDTA 及单线态氧($^1O_2$)猝灭剂 NaN_3，研究其对 NBT 还原产物甲臜吸光度的影响。如图 4 所示，只有 SOD 使得体系的吸光度减小，且基本降低到基线，而异丙醇、EDTA 和 NaN_3 对其信号响应基本无影响，表明 NBT 作为捕获剂对 $O_2^{\cdot-}$ 具有很好的选择性。

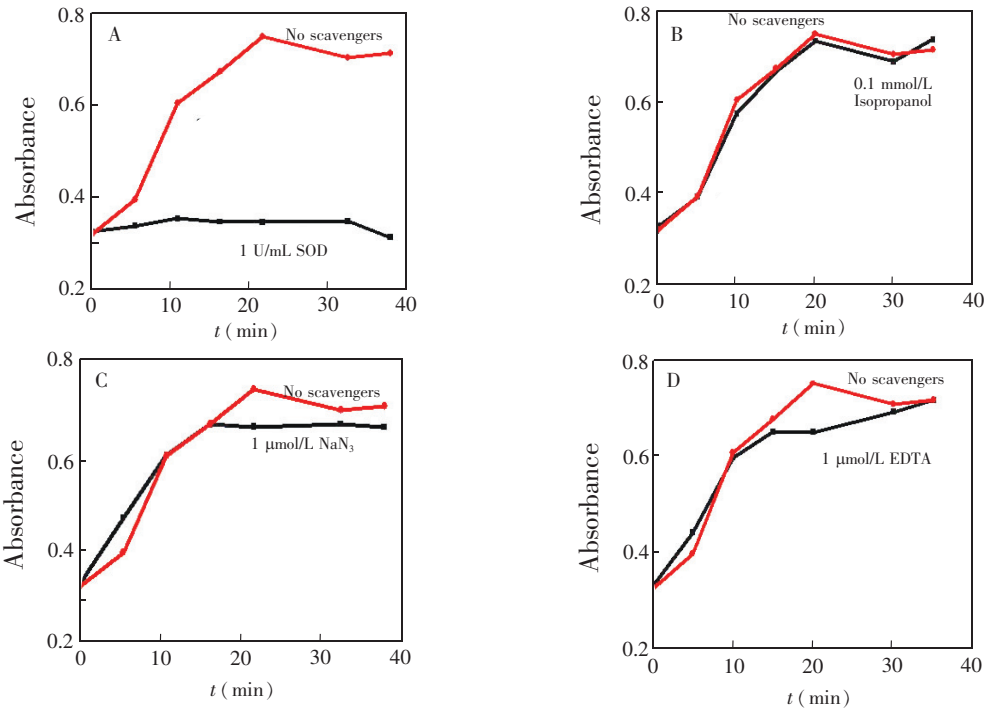

图 4　自由基猝灭剂对 NBT 检测 $O_2^{\cdot-}$ 的影响：(A) $O_2^{\cdot-}$ 猝灭剂，SOD；(B) ·OH 猝灭剂，异丙醇；(C) $^1O_2$ 猝灭剂，NaN_3；(D) 空穴猝灭剂，EDTA。锐态矿 TiO_2：100 mg/L，NBT：60 μmol/。

Fig. 4　Effect of radical scavenging on the absorbance of transform product of NBT induced by photogenerated $O_2^{\cdot-}$: (A) superoxide dismutase (SOD), (B) isopropanol, (C) NaN_3, (D) EDTA. Rutile: 100 mg/L, NBT: 60 μmol/L

3.4　3 种不同晶相 TiO_2 产生 $O_2^{\cdot-}$ 的形态分布研究

在纳米半导体光催化反应中，$O_2^{\cdot-}$ 自由基的产生与晶相密切相关。本研究选择了 3 种商品化的不同晶相的 TiO_2(即锐钛矿、金红石和 P25)作为模型，以 NBT 转化产物的吸光度代表 $O_2^{\cdot-}$ 的产生量，初步研究其总 $O_2^{\cdot-}$ 和表面 $O_2^{\cdot-}$ 的产生及其分布情况。对于 3 种晶相的 TiO_2，随着光照时间延长，总 $O_2^{\cdot-}$ 生成量都不断增大，且增大速度逐渐趋于平缓。按照总 $O_2^{\cdot-}$ 生成量排序，依次为 P25>锐钛矿>金红石；而表面吸附的 $O_2^{\cdot-}$ 的量也随着光照时间延长而逐渐增大，但光照时间 30 min 时，3 种 TiO_2 生成的表面 $O_2^{\cdot-}$ 的量相差不大，这与前期采用连续流动化学发光法[24]的检测结果基本一致。但锐钛矿表面吸附 $O_2^{\cdot-}$ 略高，这可能与其表面积较大有关(图 5)。另外，考察了 3 种材料的比表面积及其相关物理化学性质(表 1)，初步推断总 $O_2^{\cdot-}$ 的产生可能会受粒径影响，但与 TiO_2 比表面积及水合半径均无直接相关性，与文献[25]报道相符；而表面吸附 $O_2^{\cdot-}$ 的产生可能与 TiO_2 的粒径及比表面积有关，这可进一步扩展到多种不同粒径和比表面积的纳米 TiO_2 研究。

4 结 论

本研究以 NBT 为 $O_2^{\cdot -}$ 的捕获剂,采用两种方案测定了 TiO_2 光催化反应中生成的总 $O_2^{\cdot -}$ 和表面吸附 $O_2^{\cdot -}$,验证了 NBT 对 $O_2^{\cdot -}$ 的选择性。以此为基础,研究了 3 种晶相的 TiO_2(锐钛矿、金红石、P25)光催化反应中总 $O_2^{\cdot -}$ 和表面吸附 $O_2^{\cdot -}$ 的生成。吸附在颗粒物表面 ROS 的产生和分布,由于其可能的稳定存在性,有助于光催化污染物降解和微生物消毒。

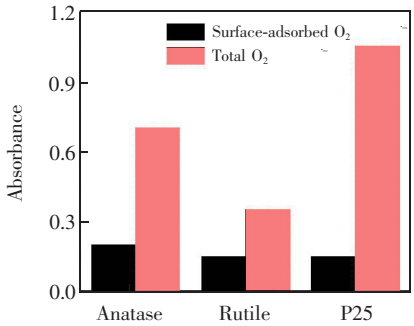

图 5 3 种不同晶相 TiO_2 总 $O_2^{\cdot -}$ 和表面吸附 $O_2^{\cdot -}$ 的生成比较

Fig. 5 Production of total $O_2^{\cdot -}$ and surface-adsorbed $O_2^{\cdot -}$ on three different crystal TiO_2 suspensions

表 1 3 种不同晶相 TiO_2 的性质

Table 1 Properties of TiO_2 used in this study

TiO_2 类型 Type of TiO_2	锐钛矿成分 Anatase component (%)	金红石成分 Rutile component (%)	表面积 BET surface area (m^2/g)	粒径 Particle size (nm)	平均水合半径 Average hydrodynamic radius(Rh) (nm)
P25	80	20	48.77	20	461.2
Anatase	100	0	82.16	20	617.5
Rutile	0	100%	26.18	50	305.3

References

1 Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**, 95 (3): 735-758

2 Chen C, Lei P, Ji H, Ma W, Zhao J. Hidaka H, Serpone N. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38 (1): 329-337

3 Choi W, Yeo J, Ryu J, Ryu J, Tachikawa T, Majima T. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44 (23): 9099-9104

4 Nie Z, Tian Q, Liu Y P, Liu Y. *Magn. Reson. Chem*, **2006**, 44(1): 38-44

5 Skaf M, Hany S, Aouad S, Gennequin C, Labaki M, Abi-Aad E, Aboukais A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18(42): 29381-29386

6 Lvovich V, Scheeline A. *Anal. Chem.*, **1997**, 69(3): 454-462

7 Huang S, Si Z C, Li X K, Zou J S, Yao Y W, Weng D. *Sens. Actuators B*, **2016**, 234: 264-272

8 Beauchamp C, Fridorich I. *Anal. Biochem.*, **1971**, 44(1): 276-287

9 Li Y, Zhang W, Niu J, Chen Y. *ACS Nano*, **2012**, 6(6): 5164-5173

10 Bolann B J, Henriksen H, Ulvik R J. *Biochim. Biophys. Acta*, **1992**, 1156(1): 27-33

11 Ishibashi K I, Fujishima A, Watanabe T, Hashimoto K. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2000**, 134(1-2): 139-142

12 Attwood A L, Murphy D M, Edwards J L, Egerton T A, Harrison R W. *Res. Chem. Intermed.*, **2003**, 29(5): 449-465

13 Nakamura R, Imanishi A, Murakoshi K, Nakato Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125 (24): 7443-7450

14 Hirakawa T, Nosaka Y. *Langmuir*, **2002**, 18 (8): 3247-3254

15 Nosaka Y, Yamashita Y, Fukuyama H. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101 (30): 5822-5827

16 Wang D, Zhao L X, Ma H Y, Zhang H, Guo L H. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 55(17): 10137-10145

17 Li T B, Chen G, Zhou C. *Dalton Trans.*, **2011**, 40(25): 6751-6758

18 Hang L S, Wong K H, Yip H Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44(4): 1392-1398

19 Ma J, Jiang L. *Free Radical Res.*, **2001**, 35(6): 767-777

20 Bielski B H J, Shiue G, Bajuk S. *J. Phys. Chem.*, **1980**, 84(8): 830-833

21 GrelletBournonville C F, Díaz-Ricci J C. *Photochem. Anal.*, **2011**, 22(3): 268-271

22 Liu R, Fu S, Zhan H. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2009**, 48(20): 9331-9334

23 WANG Da-Bin, ZHAO Li-Xia, GUO Liang-Hong, ZHANG Hui, WAN Bin, YANG Yu. *Acta Chimica Sinica*, **2015**, 73(5): 388-394
王大彬, 赵利霞, 郭良宏, 张 辉, 万 斌, 杨 郁. 化学学报, **2015**, 73(5): 388-394
24 Wang D, Zhao L, Guo L H, Zhang H. *Anal. Chem.*, **2014**, 86(21): 10535-10539
25 Nosaka Y, Nakamura M, Hirakawa T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4(6): 1088-1092

Study on Morphological Distribution of Photogenerated Superoxide Radicals Produced by Different Crystal Titanium Dioxide

WANG Dan, ZHAO Li-Xia*, ZHANG Hui, GUO Liang-Hong
(*State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100085, *China*)

Abstract Superoxide radical ($O_2^{\cdot -}$), is one of reactive oxygen species (ROS) produced in TiO_2 photocatalytic reactions, and plays an important role in the photodegradation of pollutants. In this work, we constructed two different procedures to study the generation of total $O_2^{\cdot -}$ and surface-adsorbed $O_2^{\cdot -}$ during TiO_2 photocatalytic reaction using nitroblue tetrazolium (NBT) as capture probe. Furthermore, three different TiO_2 (anatase, rutile and P25) were selected as model, and $O_2^{\cdot -}$ generation and its existence form were all studied. The results showed that the generation of total $O_2^{\cdot -}$ was followed by the order P25> anatase> rutile, but the surface-adsorbed $O_2^{\cdot -}$ was nearly the same. The study of surface-adsorbed ROS is very important due to their probably persistence for the pollutants photodegradation or antibacterial activity.

Keywords Titanium dioxide; Photocatalytic reaction; Superoxide radical; Morphological distribution
(Received 25 October 2017; accepted 4 November 2017)
This work was supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2016YFA0203102), the Chinese Academy of Sciences (No. XDB14040100), and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21677152, 91543203, 21577156).