

异质结型 $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维的制备及光催化性能

李跃军, 曹铁平, 梅泽民

(白城师范学院 化学学院, 白城 137000)

摘 要: 以静电纺丝技术制备的 TiO_2 纳米纤维为模板和反应物, 采用水热法原位合成了具有异质结构的 $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM) 和高分辨透射电镜(HRTEM)等分析测试手段对样品的结构和形貌进行表征。结果表明: BaTiO_3 纳米微粒均匀地生长在 TiO_2 纳米纤维表面, 制备了异质结型 $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维。材料的光催化性能利用罗丹明 B 和苯酚的脱色降解反应测试。 $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维材料, 在紫外光照射下, 光催化降解活性较纯锐钛矿 TiO_2 纳米纤维有明显提高, 罗丹明 B 和苯酚在该复合纳米纤维材料上的光催化降解反应遵循一级反应动力学。且易于分离、回收和再利用, 循环使用 5 次, 罗丹明 B 的脱色率仍保持在 96%以上。

关 键 词: 静电纺丝; 水热合成; $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维; 光催化

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation and Photocatalytic Properties of $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ Heterostructured Nanofibers

LI Yue-Jun, CAO Tie-Ping, MEI Ze-Min

(College of Chemistry, Baicheng Normal University, Baicheng 137000, China)

Abstract: Heterostructured $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite nanofibers were fabricated by *in situ* hydrothermal method using TiO_2 nanofibers as both template and reactant. The morphology and structure of $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite nanofibers were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and high-resolution transmission electron microscope (HRTEM). Photocatalytic activity was tested *via* rhodamine B and phenol degradation as the model reaction. The results showed that the as-fabricated sample was composed of BaTiO_3 nanoparticles assembling uniformly on the surface of TiO_2 nanofibers to form $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ heterostructures. Compared with the pure TiO_2 nanofibers, $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite nanofibers exhibited enhanced photocatalytic activity in the decomposition of rhodamine B under UV illumination. The degradation of both RB and phenol followed first-order reaction kinetics, and the composite showed higher photoactivity than did the pure anatase TiO_2 . The composite nanofibers also showed good catalytic stability and the decolorizing efficiency of RB solution remained as high as 96% after 5 times recycle. Moreover, the catalyst was easily separated and removed from the system after reaction and reuse.

Key words: electrospinning technique; hydrothermal synthesis; $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite nanofibers; photocatalytic degradation

收稿日期: 2013-10-08; 收到修改稿日期: 2013-12-31

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(201205034, 20140101118JC); 吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目(2012500) Technology Development Program of Jilin Province, China (201205034, 20140101118JC); The Education Department of Jilin Province “1025” Science and Technology Research Projects (2012500)

作者简介: 李跃军(1964-), 男, 硕士. E-mail: bc640628@163.com

通讯作者: 梅泽民, 教授. E-mail: bcctp2008@163.com

新型清洁能源开发 and 环境污染治理成为现代社会可持续发展所面临的两大关键问题。自 1972 年 Fujishima 等^[1]发现 TiO_2 可以光催化分解水, 1976 年 Carey 等^[2]报道 TiO_2 可降解难溶有机污染物以来, 半导体 TiO_2 在光催化领域展现出广阔的应用前景^[3-6]。然而, TiO_2 的禁带较宽, 光生电子和空穴复合几率高, 光催化效率低, 仅能利用太阳光中短波长的紫外光, 限制了其在污水治理和空气净化等方面的应用^[7-9]。因此, 对 TiO_2 进行修饰改性, 抑制光生电子和空穴的快速简单复合, 拓宽其光谱响应范围, 提高其对太阳光的利用率, 成为光催化研究领域的重要研究课题。

钙钛矿结构(ABO_3)是许多氧化物结构的基础, 并且其性能优异, 在多领域得到广泛应用^[10]。 BaTiO_3 和 TiO_2 具有相似的价带结构, 二者进行复合形成异质结, 可有效地抑制光生电子-空穴对的简单复合, 提高光催化活性^[11-15]。在前期工作基础上, 本工作拟从材料的设计合成入手, 利用静电纺丝技术和水热法, 将 BaTiO_3 纳米微粒原位生长在 TiO_2 纳米纤维表面制得异质结型 $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维, 并进行了光催化降解罗丹明B和苯酚的实验研究。

1 实验方法

1.1 配制纺丝液

将聚乙烯吡咯烷酮(PVP) 1.0 g 溶于10 mL无水乙醇中, 磁力搅拌4 h, 制得有机高分子PVP溶液; 另取1.5 mL 钛酸四丁酯 $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ 与6 mL无水乙醇和冰醋酸($V:V=1:1$)的混合溶液, 配制无机溶液; 将上述制备的有机高分子溶液与无机溶液相混合, 强力搅拌2 h, 制得PVP/ $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 前驱体纺丝液。

1.2 制备 TiO_2 纳米纤维

取适量的 PVP/ $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 前驱体纺丝液注入带有针头的注射器中, 固定注射器, 倾斜角度约 40° , 针头直径 0.75 mm, 铜线作电源正极, 接收距离为 15 cm, 工作电压为 12 kV。静电纺丝环境控制在室温 22°C 左右, 相对湿度 50%~60%之间, 接收板为负极, 制得的 PVP/ $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 复合纤维, 真空干燥 24 h 后, 置于马弗炉中, 以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 500°C , 恒温 6 h, 得到纯锐钛矿 TiO_2 纳米纤维。

1.3 制备 $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维

取 6.5 mg $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 20 mL 蒸馏水中, 用 1.0 mol/L NaOH 调节溶液的 $\text{pH}=12$, 待其完全溶解, 转移到聚四氟乙烯反应釜中; 另取 10 mg TiO_2

纳米纤维加入反应釜后, 置于烘箱内保持恒温 150°C , 水热 12 h, 待反应结束后自然冷却至室温。取出样品用无水乙醇和蒸馏水清洗, 60°C 干燥, 制得 $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维。

1.4 光催化实验

光催化反应装置为自制。取 10 mg 催化剂加入到 100 mL 初始浓度为 1×10^{-5} mol/L 的罗丹明 B(或苯酚)溶液中进行光催化反应。在磁力搅拌下, 将反应体系置于暗处 30 min, 确保吸附平衡。以 50 W ($\lambda=313.2$ nm)高压汞灯为光源, 待光源稳定 15 min 后进行反应, 每次间隔 10 min 取样。以紫外-可见光谱仪监测 RB 溶液的浓度变化; 以高效液相色谱仪检测苯酚的浓度变化。

1.5 材料表征

采用日本理光公司 Rigaku D/max 2500V PC X 射线衍射仪表征样品的物相, X 射线源为 Cu $K\alpha$ 线, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $20^\circ \sim 70^\circ$, 步宽为 0.02° 。利用日本日立公司 Hitachi S-570 场发射扫描电子显微镜表征样品的形貌, 加速电压为 15 kV。通过日本 JEOL 公司的 JEM-2010 高分辨透射电子显微镜表征材料的微观结构和形貌, 加速电压为 100 kV。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 PVP/ $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 复合纤维经 500°C 煅烧和 150°C 水热处理 12 h 后所得样品的 XRD 图谱。由图 1(a)可见, 经 500°C 煅烧后的样品, 在 $2\theta=25.5^\circ(101)$ 、 $37.9^\circ(004)$ 、 $48.2^\circ(200)$ 、 $54.1^\circ(105)$ 和 $55.0^\circ(211)$ 处有五个明显的衍射峰, 这些衍射峰分别归属于锐钛矿型 TiO_2 的特征峰(JCPDS 21-1272)。衍射峰强度较高, 峰形尖锐, 没有其它杂峰出现, 表明该法制备的样品为纯锐钛矿型 TiO_2 。将此样品再经 150°C 水热处理 12 h, 产物的 XRD 图谱如图 1(b)所示, 在 $2\theta=22^\circ(100)$ 、 $31^\circ(110)$ 、 $39^\circ(111)$ 、 $45^\circ(200)$ 、 $51^\circ(210)$ 和 $56^\circ(211)$ 处出现六个新的衍射峰, 与标准卡片(JCPDS 31-0174)相比对, 应归属于四方相 BaTiO_3 的特征衍射峰, 说明产物中有 BaTiO_3 生成。同时观察到原来锐钛矿型 TiO_2 的五个特征峰仍然存在, 表明 Ba^{2+} 并没有完全取代 Ti^{4+} 进入 TiO_2 的晶格中, 而是与部分 TiO_2 反应生成 BaTiO_3 。此外, 还发现相对于纯锐钛矿型 TiO_2 , 复合 BaTiO_3 以后, TiO_2 衍射峰强度有所下降, 这是由于在原 TiO_2 纤维表面覆盖有 BaTiO_3 纳米微粒, 降低了晶相的纯度, 从而导致峰强度有所减弱。

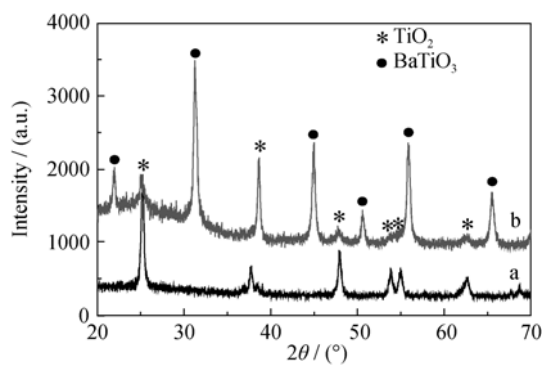


图1 TiO₂ 纳米纤维(a)和 BaTiO₃/TiO₂ 复合纳米纤维(b)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiO₂ nanofibers (a) and BaTiO₃/TiO₂ composite nanofibers (b)

2.2 SEM 分析

图2为TiO₂纳米纤维和BaTiO₃/TiO₂复合纳米纤维的SEM照片。由图2(a)可见, 经500℃煅烧制得的TiO₂纳米纤维表面光滑, 粗细均匀, 分散性良好, 没有其它物种附着, 直径约为120 nm, 具有很大的长径比。TiO₂纳米纤维经150℃、12 h水热处理后, 由

图2(b)可见, 纤维形貌得到完好保存, 直径略有增大, 纤维表面不再光滑, 有大量BaTiO₃球状微粒构筑在TiO₂纳米纤维表面, 这些球状微粒分散性良好, 无团聚和独立成核现象, 直径约为20~30 nm。

2.3 TEM 分析

为进一步分析产物形貌特征, 对BaTiO₃/TiO₂复合纳米纤维进行了TEM和HRTEM分析。由图3(a)可见, 水热反应后纤维形貌得到很好的保持, BaTiO₃纳米微粒均匀地生长在TiO₂纳米纤维表面, 彼此结合紧密。图3(b)是BaTiO₃/TiO₂的 HRTEM图, BaTiO₃以TiO₂纳米纤维为基质, 沿着TiO₂表层向外生长, 异质结界面清晰可见。表明BaTiO₃纳米微粒与TiO₂纳米纤维构成原子级结合, 而不是简单的附着。在HRTEM图中, 间距为0.35 nm和0.28 nm条纹分别对应于TiO₂的(101)晶面和BaTiO₃的(110)晶面。由图3(a)插图可见, BaTiO₃/TiO₂复合纳米纤维表面BaTiO₃的选区电子衍射图谱清晰地显示了BaTiO₃的单位晶格, 衍射斑点呈规则分布, 表明所获得的纳米BaTiO₃为单晶微粒。

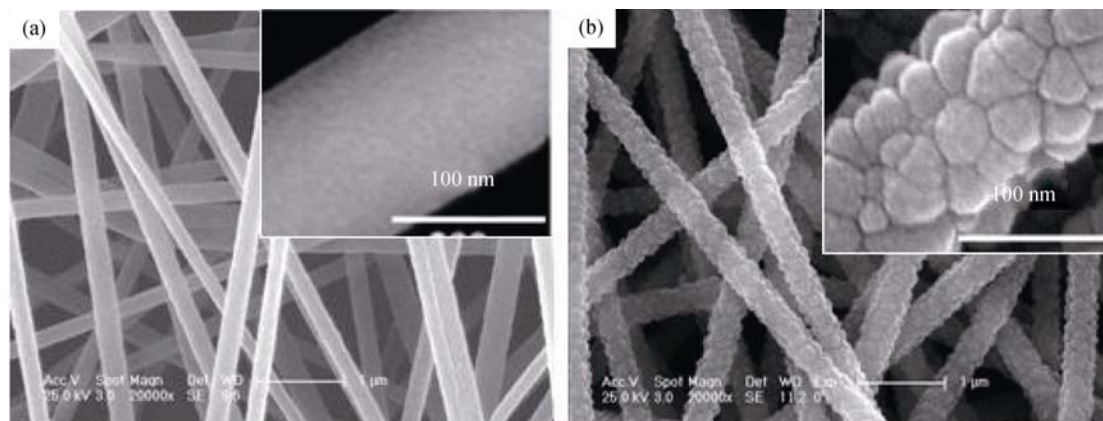


图2 TiO₂ 纳米纤维(a)和 BaTiO₃/TiO₂(b)复合纳米纤维的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of TiO₂ nanofibers (a) and BaTiO₃/TiO₂ composite nanofibers (b)

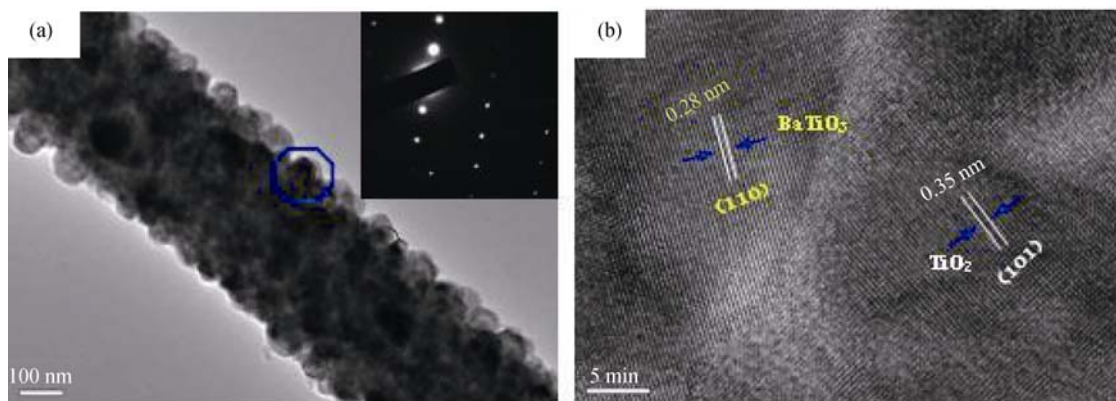
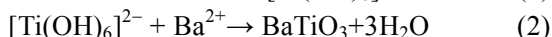
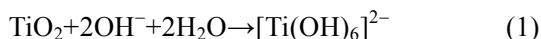


图3 BaTiO₃/TiO₂ 复合纳米纤维的 TEM、HRTEM 和 SAED 照片

Fig. 3 TEM, HRTEM and SAED images of BaTiO₃/TiO₂ composite nanofibers

2.4 异质结的形成机理

总结分析上述实验结果, BaTiO₃/TiO₂ 异质结的形成过程经历了“原位结晶”和“溶解结晶”两个过程, 也就是双重结晶机制^[16]。首先, 在高温、高压水热条件下, TiO₂ 纤维在碱性溶液的作用下, 部分 Ti-O-Ti 键断裂与(OH)⁻络合生成[Ti(OH)₆]²⁻离子, 与溶液中高浓度的 Ba²⁺反应生成 BaTiO₃; 当溶液中 BaTiO₃ 的浓度达到饱和时, BaTiO₃ 开始在 TiO₂ 纳米纤维表面结晶成核, 由于所生成的晶核具有极高的表面能, 处于热力学不稳定状态, 为其在纤维表面继续原位结晶提供了可能, 表现出“原位结晶”机制。溶液中[Ti(OH)₆]²⁻ 浓度不断增加, 而 Ba²⁺浓度逐渐减小, 依据[Ti(OH)₆]²⁻和 Ba²⁺在溶液中的浓度变化, 单体结构单元通过羟联作用或者是氧联作用形成多聚体^[17-18]。随着溶液中[Ti(OH)₆]²⁻ 的增加, 与体系中 Ba²⁺反应生成 BaTiO₃ 聚集在纤维表面的晶核上, 晶核不断长大, 而溶液中所生成的多聚体开始溶解并重新结晶到晶核上, 表现出“溶解结晶”机制。按照奥斯瓦尔德熟化机制^[19-20], 在 TiO₂ 纳米纤维表面所生成的 BaTiO₃ 小晶粒越聚越大, 最终长成骨苞, 处于稳定状态。其主要的反应方程式为:



2.5 UV-Vis 分析

为了研究 BaTiO₃/TiO₂ 复合纳米纤维的光谱响应性能, 对样品进行了紫外-可见漫反射光谱分析。图4为纯 TiO₂ 纳米纤维和 BaTiO₃/TiO₂ 复合纳米纤维的 UV-Vis 漫反射吸收光谱图。由图4可见, TiO₂ 纳米纤维在波长小于 380 nm 的紫外光区域有很强的吸收能力。表明纯 TiO₂ 的禁带宽度较大, 只能接受波长小于 380 nm 的紫外光激发后才显示其光催化活性; BaTiO₃/TiO₂ 复合纳米纤维的吸收带边约为 410 nm, 与纯 TiO₂ 纳米纤维相比光

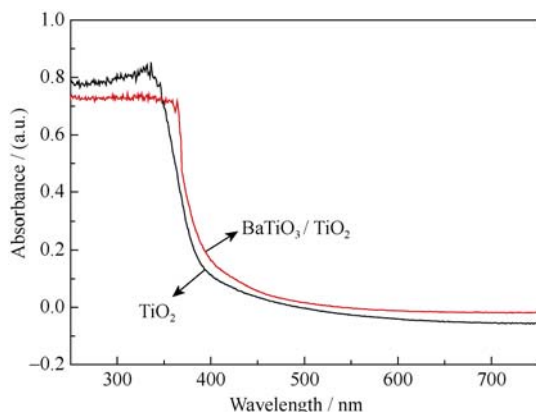


图4 不同样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of different samples

谱响应范围拓宽, 有利于提高光催化活性。

2.6 光催化机理

在有机工业染料污水中, 由于RB色度高、浓度大, 用传统的物化或生化法难以处理。为了研究所制备材料的光催化性能, 分别取纯 BaTiO₃ 粉体和 TiO₂ 纳米纤维以及 BaTiO₃/TiO₂ 复合纳米纤维对 RB 进行光催化降解实验, 实验结果见图5。由图5(A)可见, 在无光照的黑暗环境中, RB 仅有少量的吸附, 而在紫外光照射下, 溶液中 RB 的浓度逐渐降低。纯 BaTiO₃ 粉体和 TiO₂ 纳米纤维在 60 min 内对 RB 降解率分别为 84% 和 89%。同样条件下 BaTiO₃/TiO₂ 复合纳米纤维可达到 98.23%。

RB 的光催化降解反应动力学特性通过浓度 $\ln(C/C_0)$ 与时间 (t) 曲线表示, 由图5(B)可知, 反应为动力学一级反应。溶液在 BaTiO₃、TiO₂ 和 BaTiO₃/TiO₂ 光催化下的反应速率常数分别为 0.031、0.043 和 0.067 min⁻¹, 表明 BaTiO₃ 生长在 TiO₂ 纳米纤维表面后, 有效提高了 TiO₂ 的光催化活性。

苯酚属于结构稳定的芳香族化合物, 受其污染的水或空气对人类健康及动植物生长具有一定的危害作用。实验考察了 BaTiO₃/TiO₂ 复合纳米纤维对苯酚的光催化降解性能, 结果如图6所示。在无光照黑暗环境中, 苯酚仅有少量的吸附, 而在紫外光照射下, 苯酚迅速降解。60 min 内, BaTiO₃、TiO₂ 和 BaTiO₃/TiO₂ 可使苯酚降解达到 58%、62% 和 78% 以上。通过拟合得到苯酚在 BaTiO₃、TiO₂ 和 BaTiO₃/TiO₂ 溶液中的降解速率常数分别为 0.014、0.016 和 0.025 min⁻¹, 表明 TiO₂ 纳米纤维与 BaTiO₃ 复合可以提高其对苯酚的降解率。

影响光催化剂的催化活性因素是多方面的, 其中, 催化剂的晶体结构、晶化度、晶粒尺寸和比表面积等都对光催化剂的催化活性产生重要影响。钙钛矿型氧化物 (ABO₃), 从结构分析来看, A 位 (即碱土金属) 起稳定结构的作用, 为惰性组分, 而 B 位 (Ti) 为催化活性组分。在 BaTiO₃ 中, 能级的导带主要由 Ti 的 3d 轨道构成, 价带由 O 的 2p 轨道构成, BaTiO₃ 和 TiO₂ 具有基本相同的导带和价带位置, 因此, BaTiO₃ 和 TiO₂ 的光催化活性基本相同。对于 BaTiO₃ 和 TiO₂ 所形成的异质结, 由图7可见, BaTiO₃ 的 Fermi 能级高于 TiO₂ 的 Fermi 能级, 在异质结的附近产生向上的能带弯曲。当异质结受到光激发后, 产生的光生电子和空穴受到能带弯曲的作用不易结合, 达到有效分离的作用。同时, 由于 BaTiO₃ 和 TiO₂ 所形成的异质结类似于同质结, 二者能级位置相近, 在结的界面避免形成了有可能引起载流子复合的能级阶梯和能级峰差^[21], 这也使光催化反应的量子效率得到较大的提高。

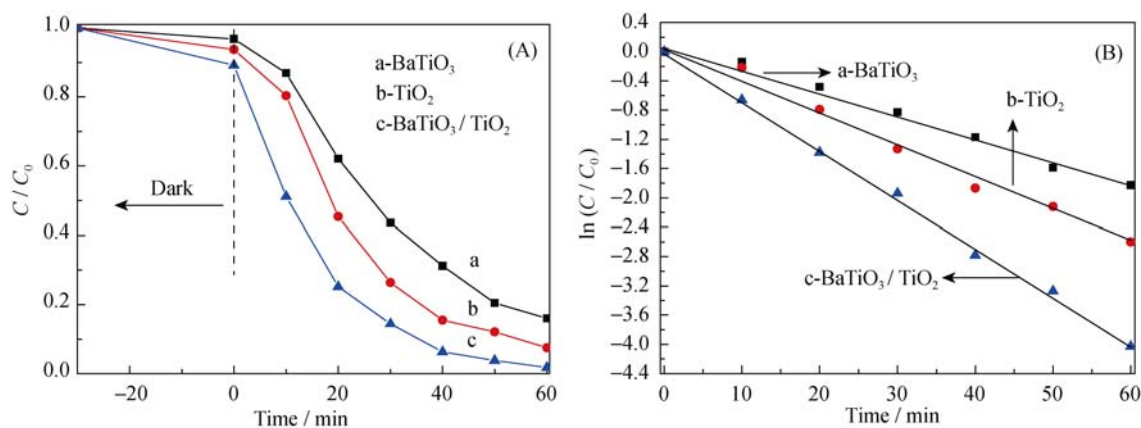
图 5 紫外光照射下 BaTiO₃、TiO₂ 和 BaTiO₃/TiO₂ 对罗丹明 B 的光催化降解性能及动力学曲线

Fig. 5 Performance and kinetic curves of different catalyst samples for photodegradation of rhodamine B under UV illumination

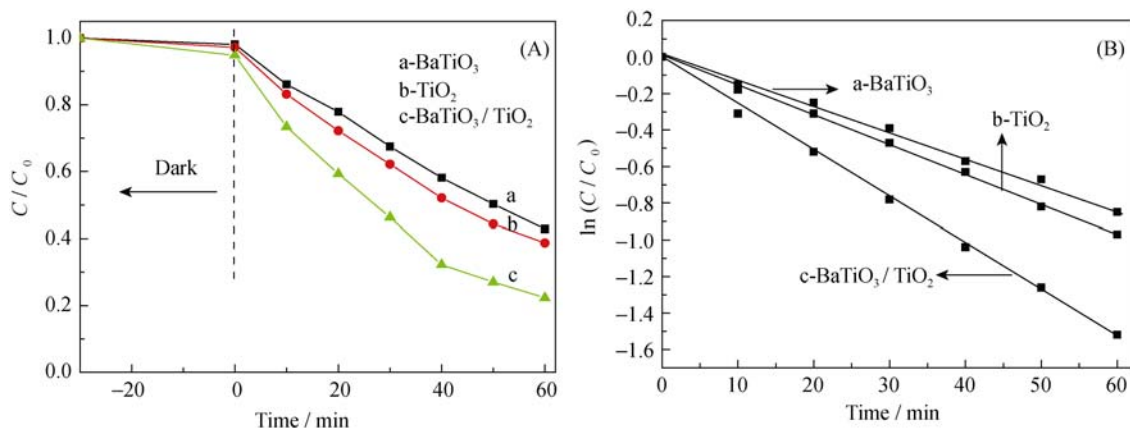
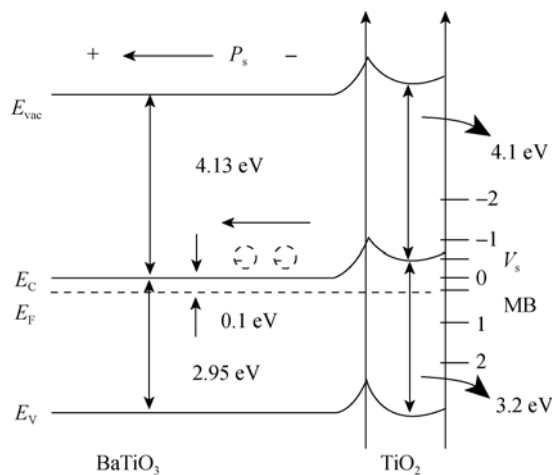
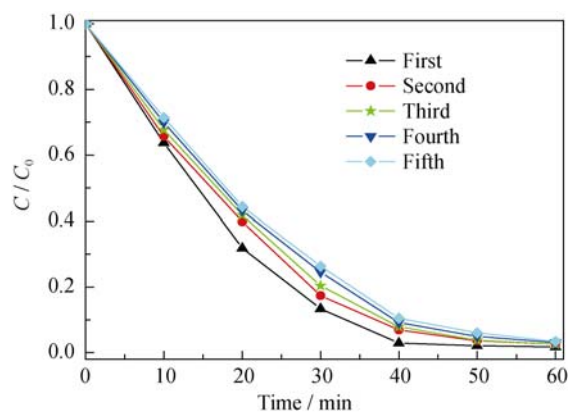
图 6 紫外光照射下 BaTiO₃、TiO₂ 和 BaTiO₃/TiO₂ 对苯酚的光催化降解性能及动力学曲线

Fig. 6 Performance and kinetic curves of different catalyst samples for photodegradation of phenol under UV illumination

图 7 异质结型 BaTiO₃/TiO₂ 的能带结构示意图Fig. 7 Schematic diagram showing the energy band structure of BaTiO₃/TiO₂ heterostructure

2.7 样品的重复使用性能

图 8 是 BaTiO₃/TiO₂ 复合纳米纤维重复使用对 RB 的光催化降解曲线图。催化剂重复使用五次, 降解效果仍然很理想, 降解率依次为 98.23%、97.35%、97.46%、96.93% 和 96.55%, 表明所制备的 BaTiO₃/TiO₂ 复合纳米纤维具有较高的光催化活性

图 8 BaTiO₃/TiO₂ 复合纳米纤维重复使用 5 次光催化降解曲线Fig. 8 Degradation curves of BaTiO₃/TiO₂ composite nanofibers for reusing 5 times

和良好的稳定性。

3 结论

1) 以有机高分子 PVP 和 Ti(OBu)₄ 为主要原料, 利用自制的静电纺丝装置制备了有机-无机 PVP/Ti(OBu)₄

复合纤维。经 500℃ 高温煅烧, 得到纯锐钛矿 TiO_2 纳米纤维。结合水热法, 以 TiO_2 纳米纤维为底物和反应物, 制备了具有异质结构的 $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维光催化材料。

2) 在紫外光照射下, $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维的光催化活明显高于纯锐钛矿 TiO_2 复合纳米纤维, 无论是对 RB 等传统的有机污染还是对苯酚等结构稳定的芳香族化合物都表现出良好的光催化活性。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238(5358)**: 37–38.
- [2] CAREY J H, LAWRENCE J, TOSINE H M. Photodechlorination of PCBs in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1976, **16(6)**: 697–701.
- [3] ZHOU WEN-QIAN, LU YU-MING, CHEN CHANG-ZHAO, *et al.* Effect of Li-doped TiO_2 compact layers for dye sensitized solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(8)**: 819–822.
- [4] LANG L M, WU D, XU Z. Controllable fabrication of TiO_2 1D-nano/micro structures: solid, hollow, and tube-in-tube fibers by electrospinning and the photocatalytic performance. *Chem –Eur. J.*, 2012, **18(34)**: 10661–10668.
- [5] BEDFORD N M, PELAEZ M, HAN C, *et al.* Photocatalytic cellulosic electrospun fibers for the degradation of potent cyanobacteria toxin microcystin-LR. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22(25)**: 12666–12674.
- [6] KITANO M, MATSUOKA M, UESHIMA M, *et al.* Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts. *Appl. Catal. A: General*, 2007, **325(1)**: 1–14.
- [7] ZHANG QING-HONG. Progress on TiO_2 -based nanomaterials and its utilization in the clean energy technology. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(1)**: 1–10.
- [8] HAGFELDT A, BOSCHLOO G, SUN L C, *et al.* Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.*, 2010, **110(11)**: 6595–6663.
- [9] CAO H M, ZHU Y H, YANG X L, *et al.* Fabrication of CuInS_2 - TiO_2 composite fibers by using electrospinning coupled with solvothermal method. *RSC Adv.*, 2012, **2(10)**: 4055–4058.
- [10] CHEN L, ZHANG S C, WANG L Q, *et al.* Photocatalytic activity of Zr:SrTiO_3 under UV illumination. *J. Cryst. Growth*, 2009, **311(3)**: 735–737.
- [11] CAO T P, LI Y J, SHAO C L, *et al.* Fabrication, structure, and enhanced photocatalytic properties of hierarchical CeO_2 nanostructures/ TiO_2 nanofibers heterostructures. *Materials Research Bulletin*, 2010, **45(10)**: 1406–1412.
- [12] CAO T P, LI Y J, SHAO C L, *et al.* A facile *in situ* hydrothermal method to $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ nanofiber heterostructures with high photocatalytic activity. *Langmuir*, 2011, **27(6)**: 2946–2952.
- [13] CAO T P, LI Y J, SHAO C L, *et al.* $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanosheets/ TiO_2 submicron fibers heterostructure: in site fabrication and high visible light photocatalytic activity. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21(19)**: 6922–6927.
- [14] LEE J C, KIM T G, CHOI H J. Enhanced photochemical response of TiO_2/CdSe heterostructured nanowires. *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7(12)**: 2588–2593.
- [15] QIAN S S, WANG C S, LIU W J, *et al.* An enhanced CdS/TiO_2 photocatalyst with high stability and activity: effect of mesoporous substrate and bifunctional linking molecule. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21(13)**: 4945–4952.
- [16] CAO X B, LAN X M, GUO Y, *et al.* Preparation and characterization of bifunctional ZnO/ZnS nanoribbons decorated by $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ clusters. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111(51)**: 18958–18964.
- [17] MASUDA Y, IEDA S, KOUMOTO K. Site-selective deposition of anatase TiO_2 in an aqueous solution using a seed layer. *Langmuir*, 2003, **19(10)**: 4415–4419.
- [18] YU H G, LEE S C, YU J G, *et al.* Photocatalytic activity of dispersed TiO_2 particles deposited on glass fibers. *J. Mol. Catal. A*, 2006, **246(1/2)**: 206–211.
- [19] KABALNOV ALEXEY. Ostwald ripening and related phenomena. *J. Disper. Sci. Technol.*, 2001, **22(1)**: 1–12.
- [20] ZHAO BIN, LIN LIN, CHEN CHAO, *et al.* Research progress on crystal growth mechanism of titania/titanate nano-powder materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(7)**: 683–690.
- [21] OTSUKA-YAO-MATSUO S, UEDA M. Visible light-induced photobleaching of methylene blue aqueous solution using $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3 + \delta\text{-TiO}_2$ composite powder. *J. Photoch. Photobio. A: Chem.*, 2004, **168(1/2)**: 1–6.