

La₂CoFeO₆ 竹节状中空纳米纤维的制备及其光催化性能

毕 军, 吴艳波, 赵恒彦, 魏斌斌

(大连交通大学 环境与化学工程学院, 大连 116028)

摘 要: 采用静电纺丝法制得 La₂CoFeO₆ 竹节状中空纳米纤维光催化材料。La₂CoFeO₆ 纳米纤维具有稳定的一维结构, 由菱形晶型的 La₂CoFeO₆ 纳米颗粒相互连接组成, 并存在明显的竹节状中空结构, 其比表面积可达 98.7 m²/g。La₂CoFeO₆ 纳米纤维对自然光具有较高的利用率, 其禁带宽度为 1.6 eV。在甲基橙溶液浓度为 10 mg/L, pH 为 2, 催化剂量为 1.5 g/L 条件下, 自然光光照 2 h 后, La₂CoFeO₆ 纳米纤维对甲基橙的降解率可达 96.9%。

关 键 词: La₂CoFeO₆ 纳米纤维; 静电纺丝; 光催化; 中空结构; 自然光

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation and Photocatalytic Properties of La₂CoFeO₆ Bamboo-like Hollow Nanofibers

BI Jun, WU Yan-Bo, ZHAO Heng-Yan, WEI Bin-Bin

(College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: La₂CoFeO₆ bamboo-like hollow nanofibers photocatalytic material was successfully prepared by electrostatic spinning. La₂CoFeO₆ nanofibers, which were connected to each other by rhombic La₂CoFeO₆ nanoparticles, had stable one-dimensional structure and clear bamboo-like hollow structure. The specific surface area of as-prepared inorganic nanofibers reached 98.7 m²/g. La₂CoFeO₆ nanofibers had a high utilization for natural light and its band gap was 1.6 eV. When concentration of methyl orange was 10 mg/L with pH of 2 and the dosage of La₂CoFeO₆ nanofibers was 1.5 g/L, methyl orange was degraded by La₂CoFeO₆ nanofibers within 2 h under natural light at 96.9%.

Key words: La₂CoFeO₆ nanofibers; electrostatic spinning; photocatalysis; hollow structure; natural light

半导体光催化剂可以直接利用太阳能降解有机污染物, 在环境和能源领域具有广泛的应用前景。现阶段使用较普遍的是结构稳定且无毒的 TiO₂^[1], 但是 TiO₂ 的禁带宽度大, 难以回收、分离制约了它的发展和应用。

钙钛矿型金属氧化物是继 TiO₂ 之后被提出的另一类新型光催化剂, 以其具有独特的晶体结构^[2]、灵活的“化学剪裁性”^[3]以及较好的光催化活性(光响应范围延伸至可见光区), 受到广泛关注^[4]。双钙钛矿型金属氧化物(A₂B¹B²O₆)是一种结构特殊的钙

钛矿型金属氧化物^[5], 在其分子结构中, B 位原子的八面体结构由 B¹O₆ 和 B²O₆ 有序排列而成, 形成了连续的 B¹-O-B² 结构, 与 ABO₃ 型钙钛矿的分子结构相比, 这种有序结构更有利于电荷在原子间的传递^[6], 因此, 双钙钛矿型金属氧化物表现出更加良好的半导体及光/电性能^[7]。Iwakura 等^[8]对双钙钛矿中金属阳离子的排列与材料光催化性能的关系进行了研究; Li 等^[9]利用固相合成法制备出 Ca₂NiWO₆ 光催化材料, 并对该材料在不同光照条件下催化分解水的活性进行了研究。目前, 双钙钛矿纳米材料

的制备大多局限于传统制备方法,且产物通常为粉末状^[10]。但是由于粉末状催化剂团聚现象严重,使得双钙钛矿型光催化材料的催化性能受到了严重影响。

近年来,随着科学技术的发展,钙钛矿型纳米纤维因其具有比表面积大、长径比大、不易团聚等优点^[11],在光催化领域受到了广泛关注。一般通过 AAO 模板法、静电纺丝法均可制得钙钛矿型一维纳米材料,其中,静电纺丝法设备简单、无污染,是制备高长径比钙钛矿型纳米纤维的理想方法。Wang 等^[12]利用静电纺丝技术制备了 Ba、Mn 掺杂 BiFeO₃ 纳米纤维光催化材料;Ren 等^[13]采用电纺技术结合水热法得到了 ZnO/BaTiO₃ 纳米纤维异质结构,并对其在紫外光下的光催化活性进行了研究;Dong 等^[14]利用静电纺丝法制得 LaCoO₃ 纳米纤维,并对该材料的最佳降解条件进行了探索。但是,静电纺丝法制备的钙钛矿主要集中于 ABO₃ 型,对 A₂B¹B²O₆ 型纳米纤维的研究却很少。本工作采用静电纺丝技术,经预氧化和煅烧制得竹节状中空结构的双钙钛矿型 La₂CoFeO₆ 纳米纤维,并以甲基橙作为降解物,在自然光下考察 La₂CoFeO₆ 纳米纤维的光催化性能。

1 实验方法

1.1 药品

聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K90, $M_w=1300000$, 天津市博迪化工有限公司); N, N-二甲基甲酰胺(DMF, 天津市富宇精细化工有限公司, 分析纯); 硝酸镧(La(NO₃)₃· n H₂O, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯); 九水硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O, 西陇化工股份有限公司, 分析纯); 乙酸钴(Co(CH₃COO)₂·4H₂O, 天津市光复精细化工研究所, 分析纯); 甲基橙(国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 La₂CoFeO₆ 纳米纤维的制备

将 3.100 g PVP 加入到 20 mL DMF 中, 搅拌溶解。分别称取 1.300 g La(NO₃)₃· n H₂O、0.498 g Co(CH₃COO)₂·4H₂O 和 0.808 g Fe(NO₃)₃·9H₂O 加入到上述溶液中, 搅拌均匀, 配制成纺丝前驱体溶液。采用静电纺丝法, 控制接收距离为 15 cm, 纺丝电压为 15 kV, 制得聚乙烯吡咯烷酮/硝酸镧-乙酸钴-硝酸铁(PVP/LCF)复合纳米纤维。将复合纳米纤维置于管式炉内, 在 220℃空气中预氧化 1 h, 升温速率为 1℃/min; 然后, 在 700℃空气气氛中煅烧 3 h, 升温速率为 2℃/min, 制得 La₂CoFeO₆ 竹节状中空纳

米纤维。

1.3 表征

利用 X 射线衍射(XRD, XRD-6000, 日本 Shimadzu 公司)、场发射扫描电镜(FE-SEM, SUPRA 55, 德国 Carl Zeiss Jena 公司)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR, Nicolet 8700, 美国 Thermo Electron 公司)、透射电镜(TEM, JEM-2100F, 日本 JEOL 公司)和比表面积分析仪(BET, ASAP 2020, 美国 Micromeritics 公司)对 La₂CoFeO₆ 竹节状中空纳米纤维的形貌及物相结构进行表征; 利用紫外可见光谱仪(UV-Vis, UV-3802S, 尤尼柯上海仪器有限公司)对纳米纤维光学性质进行检测。

1.4 可见光催化测试

在自然光下, 以浓度为 10 mg/L 的甲基橙作为降解物, 将一定质量的 La₂CoFeO₆ 竹节状中空纳米纤维加入到甲基橙溶液中, 进行光催化性能测试。每隔相同时间利用紫外-可见分光光度计(UV752N, 上海佑科仪器仪表有限公司)在 463 nm 测定吸光度值, 并根据公式(1)计算降解率。

$$\eta = [(A_0 - A) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为甲基橙溶液的初始吸光度值, A 为降解后溶液的吸光度值, η 为降解率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 La₂CoFeO₆ 纳米纤维的 XRD 图谱, 主要的衍射峰出现在 $2\theta=23.0^\circ$ 、 32.6° 、 32.9° 、 38.6° 、 40.3° 、 47.0° 、 52.7° 、 53.2° 、 58.3° 、 68.2° 、 69.1° 、 77.8° 和 78.5° 的位置, 与菱形晶型 La₂CoFeO₆ 标准卡片(PDF-00-053-1211)中的衍射峰相吻合, 且上述特征峰分别与菱形晶型 La₂CoFeO₆ 的(012)、(110)、(104)、

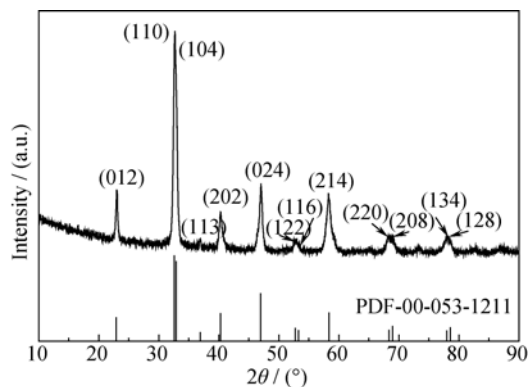


图 1 La₂CoFeO₆ 纳米纤维的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of La₂CoFeO₆ nanofibers

(113)、(202)、(024)、(122)、(116)、(214)、(220)、(208)、(134)、(128)晶面对应, 表明纤维主体由菱形晶型的 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 组成, 晶体结构相对完整且纯度较高。

2.2 FE-SEM 分析

图 2 为 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的 FE-SEM 照片, 可以看出, $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维保持着稳定的一维结构及较高的长径比, 纤维由 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 颗粒相互连接组装而成, 颗粒粒径均一, 并且纤维间没有因高温而发生交联或熔并现象, 呈空间网状结构。

2.3 FT-IR 分析

图 3 为 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维 FT-IR 谱图, 由图可知, PVP/LCF 复合纳米纤维经 700°C 煅烧后纤维中有机物的吸收谱带基本消失, 在 1000 和 2900 cm^{-1} 附近出现的弱吸收峰为煅烧后纤维中残余的极少量的 $-\text{C}-\text{C}-$ 键及样品表面微量的 $-\text{C}-\text{H}$ 键的振动峰; 在 597 和 402 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为煅烧后形成的

金属氧键的振动峰^[15-16]。此外, 在 3435 及 1631 cm^{-1} 处出现的吸收峰分别归因于材料表面的 $-\text{OH}$ 及吸附水分子中 $\text{H}-\text{O}$ 键的伸缩振动, 而材料表面存在的 $-\text{OH}$ 有利于增加催化过程中氢氧自由基的生成数量, 提高了材料光催化活性^[17]。

2.4 TEM 分析

对 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的微结构进行 TEM 测试, 如图 4 所示。由图 4(a, b)可以看出, 纤维的直径介于 $120\sim 250\text{ nm}$; $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米颗粒的平均粒径为 55 nm ; 纤维具有明显的竹节状中空结构, 在纤维内部存在连续排列的椭圆形空腔, 空腔直径在 100 nm 左右。这是由于煅烧时, 聚集在高聚物纤维表面的金属盐快速分解, 生成的 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米颗粒相互结合形成具有稳定结构的金属氧化物外壳, 同时, PVP 受热分解, 在纤维内部形成空腔结构, 最终形成了中空结构^[18]。从 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的选区电子衍射图片(图 4(c))可以看出, $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 晶体颗粒的衍射斑点呈环状排列, 可以判断 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 竹节状中空纳米纤维为单相多晶结构, 由 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 颗粒相互连接组装而成, 这与 FE-SEM 分析结果相符合。由高分辨透射电镜分析(图 4(d))可知, 晶面间距为 0.267 nm , 与菱形双钙钛矿 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 晶体结构中(104)晶面的晶面间距一致, 从而进一步证明, 竹节状中空纳米纤维由 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米颗粒构成。

2.5 BET 分析

图 5 为 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 竹节状中空纳米纤维的 N_2 吸脱附等温线, 可以看出, 纤维的吸脱附等温线属于典型的 IV 型等温线, 吸附体积主要是 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米颗粒的堆积间隙造成的; 相对压力(p/p_0)在 $0.4\sim 1.0$ 范围内可观察到明显的 H1 型滞后环, 这是

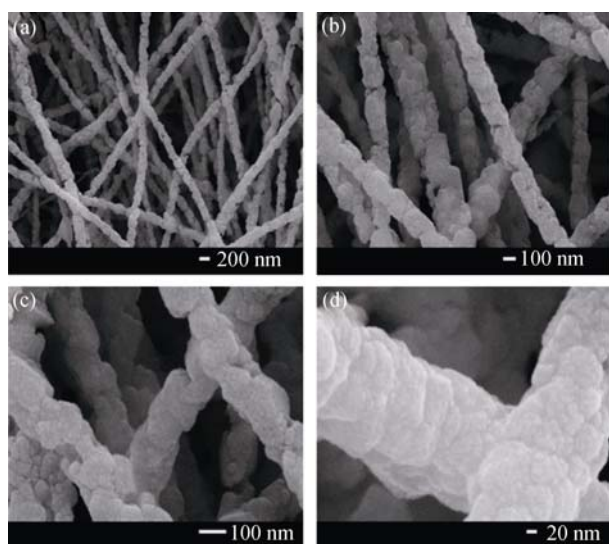


图 2 不同放大倍数下的 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的 FE-SEM 图片
Fig. 2 FE-SEM images of $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ nanofibers at different magnification

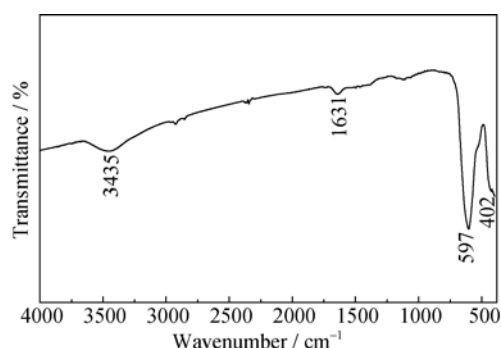


图 3 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectrum of $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ nanofibers

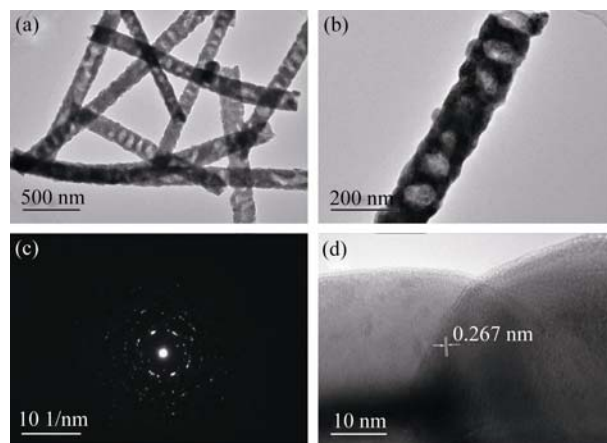


图 4 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的 TEM 照片 (a, b)、选区电子衍射图案(c)和高分辨率透射电镜照片(d)

Fig. 4 TEM images (a, b), SEAD pattern (c) and HRTEM image (d) of $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ nanofibers

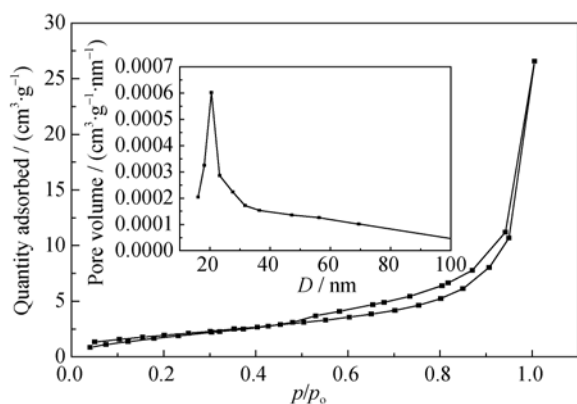


图 5 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 竹节状中空纳米纤维的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布曲线(插图)

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves (inset) of $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ bamboo-like hollow nanofibers

由于纤维中存在介孔(2~50 nm)结构造成的;同时,在 p/p_0 接近 1.0 时, N_2 吸附量急剧增加,表明纤维中 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米颗粒之间存在很大空隙,这有利于光催化过程中反应物的吸附及产物的扩散。由 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 竹节状中空纳米纤维的孔径分布曲线(图 5 插图)可知, $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维主要以介孔结构为主,纤维中还存在着一定的大孔(大于 50 nm)结构,丰富的孔径分布使得 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维具有较高的比表面积,其比表面积可达 $98.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2.6 UV-Vis 分析

图 6 为 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 竹节状中空纳米纤维的 UV-Vis 谱图,由图可知, $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 竹节状中空纳米纤维的吸收光谱在 300~800 nm 波段范围内具有较高的吸收强度,这有利于催化剂更好地利用自然光。 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 竹节状中空纳米纤维的禁带宽度可根据公式(2)^[19]计算。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

式中, α 为吸收系数, $h\nu$ 为光能量, A 为常数, E_g 为禁

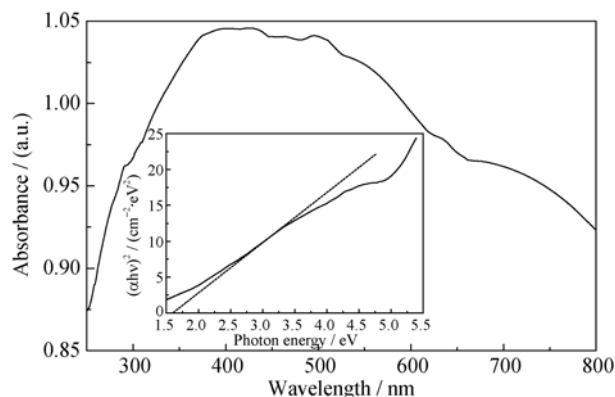


图 6 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 竹节状中空纳米纤维的 UV-Vis 谱图

Fig. 6 UV-Vis spectra of $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ bamboo-like hollow nanofibers

带宽度,间接跃迁时 n 取 2,直接跃迁时 n 取 0.5。

根据文献报道, $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 为直接跃迁型半导体^[20-22]。因此, $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的禁带宽度可通过做 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 曲线(图 6 插图)并作曲线在近吸收边位置的切线获得, $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的禁带宽度约为 1.6 eV,表明 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维具有较窄的禁带宽度,电子从价带跃迁到导带时所需的能量更小,对自然光的利用率较高,是一种具有发展潜力的新型可见光光催化材料。

2.7 光催化活性测试

选取甲基橙溶液浓度为 10 mg/L,考察 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 竹节状中空纳米纤维的光催化性能。由图 7 可见,在无光照、加入 1 g/L 的 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的条件下,静置 2 h 后,甲基橙的降解量仅为 5.3%,这是由纤维对甲基橙的吸附作用造成的,表明在无光照条件下 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维对甲基橙无催化活性。在有光照、无 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的条件下,自然光光照 2 h 后,甲基橙几乎不发生分解,表明甲基橙在光照时间内具有很好的稳定性,其自敏化降解反应的影响可以忽略;在 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的加入量为 1 g/L 的条件下,自然光光照 2 h 后,甲基橙的降解率为 74.2%;而在相同条件下采用 $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ 作为光催化材料时,只有 21% 的甲基橙被降解,表明在自然光光照条件下, $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维对甲基橙具有更高的光催化活性。

选定甲基橙溶液 pH 为中性,考察 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的加入量对降解率的影响,如图 8(a)所示。当催化剂的加入量小于 1.5 g/L 时,甲基橙溶液的降解率随着 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维加入量的增加而增加,这是由于增加 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的加入量,使溶液中参与光催化反应的活性位增多,在光降解过程中产生了足够多的氢氧自由基($\cdot\text{OH}$)加快了光催化降解速率;此外,由于 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维具有独

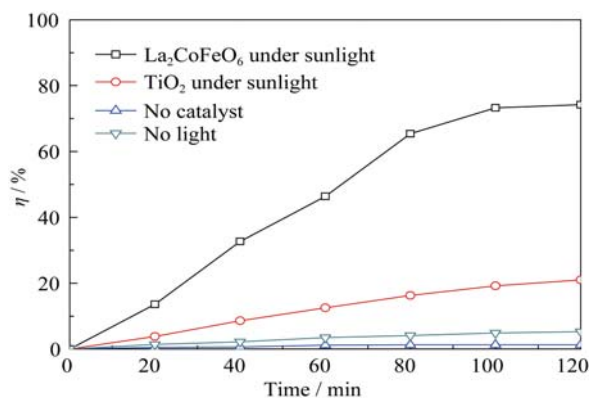


图 7 不同条件下甲基橙溶液(pH=5~6)的降解率变化曲线

Fig. 7 Degradation rate curves of methyl orange solution (pH=5~6) under different conditions

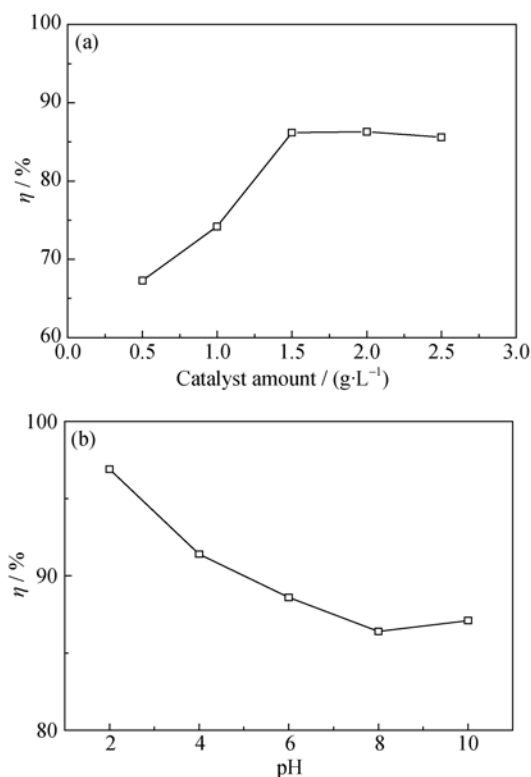


图 8 催化剂加入量(a)和溶液 pH(b)对 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 竹节状中空纳米纤维光催化性能的影响

Fig. 8 Effect of catalyst amount (a) and solution pH (b) on the photocatalytic properties of $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ bamboo-like hollow nanofibers

特的竹节状中空结构, 材料的比表面积较大, 为光催化反应提供了更多的反应空间, 并且在 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 分子结构中 B 位原子的八面体结构由 CoO_6 和 FeO_6 有序排列而成, 形成连续的 Co-O-Fe 结构, 为电荷的快速迁移提供了通道^[6], 促进了光催化反应的进行。但是, 当催化剂的加入量大于 1.5 g/L 时, 甲基橙溶液的降解率维持在 87.4% 不再发生明显变化, 这是由于 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维在甲基橙溶液中处于悬浮状态, 若加入量过多, 会使溶液浊度增加, 对入射光产生屏蔽散射效应^[23], 影响催化剂的降解效率。因此, $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的最佳加入量为 1.5 g/L。

选定 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的加入量为 1.5 g/L, 考察甲基橙溶液 pH 对降解率的影响, 如图 8(b)所示。从图 8(b)可以看出, 在碱性条件下, $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的光催化性能几乎不发生变化; 而在酸性条件下, $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维的催化活性随 pH 的减小而增大, 当溶液的 pH 为 2 时, 催化剂对甲基橙溶液的降解率可达 96.9%, 表明 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维在酸性环境中具有更高的光催化活性。

在自然光光照 2 h, 甲基橙溶液的 pH 为 2, $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维加入量为 1.5 g/L 的条件下, 对

$\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 竹节状中空纳米纤维进行光降解循环测试, 如图 9 所示。从图 9 可以看出, 纤维的光催化活性在每次循环后均有所下降, 这是由于酸性条件下 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 被缓慢消耗所致。但是, 经过 5 次循环后, 仍有 79.6% 的甲基橙被降解, 表明 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维是一种具有良好稳定性的可见光光催化材料。

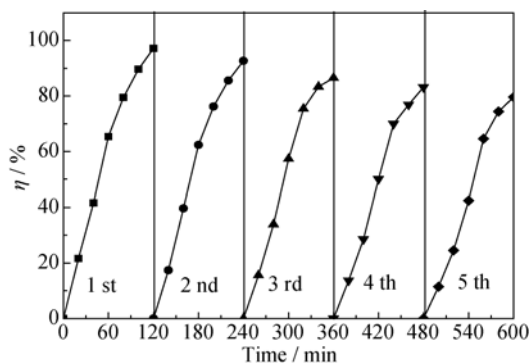


图 9 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 竹节状中空纳米纤维的光催化稳定性
Fig. 9 Photocatalytic stability of $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ bamboo-like hollow nanofibers

3 结论

采用静电纺丝法制得 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 竹节状中空纳米纤维。纤维的直径介于 120~250 nm, 比表面积为 $98.7\text{m}^2/\text{g}$, 由菱形晶型的 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米颗粒相互连接组装而成, 颗粒的平均粒径为 55 nm。纤维内部具有连续排列的椭圆形空腔, 空腔的平均直径为 100 nm, 此结构为光催化过程中反应物的吸附及生成物的扩散提供了更多的空间, 从而有效提高了其催化性能。并且, $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维光催化剂的禁带宽度仅为 1.6 eV, 电子从价带跃迁到导带时所需的能量更小, 使得 $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ 纳米纤维对自然光具有较高的利用率。

参考文献:

- [1] QU XIAO-FEI, LIU LU-YING, LI XUE-QIN, *et al.* Preparation of TiO_2 : E^{3+} hollow spheres and its photocatalytic properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(2): 183–188.
- [2] INOUE S, KAWAI M, ICHIKAWA N, *et al.* Anisotropic oxygen diffusion at low temperature in perovskite- structure iron oxides. *Nature Chemistry*, 2010, **2**(3): 213–217.
- [3] TIEN-THAO N, ALAMDARI H, ZAHEDI-NIAKI M H, *et al.* $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite catalysts for higher alcohol synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 2006, **311**: 204–212.
- [4] LI YUE-JUN, CAO TIE-PING, MEI ZE-MIN. Preparation and photocatalytic properties of $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ heterostructured nanofibers.

- bers. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(7): 741–746.
- [5] DU C H, ADUR R, WANG H L, *et al.* Control of magnetocrystalline anisotropy by epitaxial strain in double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ films. *Physical Review Letters*, 2013, **110**(14-5): 147204.
- [6] KIM G, WANG S, JACOBSON A J, *et al.* Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ with a perovskite related structure and ordered A cations. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**(24): 2500–2505.
- [7] WU YAN-BO, BI JUN, WEI BIN-BIN. Preparation and photocatalytic properties of $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$ bamboo-like hollow nanofibers. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, **31**(2): 315–321.
- [8] IWAKURA H, EINAGA H, TERAOKA Y. Relationship between cation arrangement and photocatalytic activity for Sr-Al-Nb-O double perovskite. *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**(24): 11362–11369.
- [9] LI D F, ZHENG J, ZOU Z G. Band structure and photocatalytic properties of perovskite-type compound Ca_2NiWO_6 for water splitting. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, **67**(4): 801–806.
- [10] HUANG Y F, LI Y B, WEI Y L, *et al.* Photocatalytic property of partially substituted Pt-intercalated layered perovskite, $\text{ASr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_{3-x}\text{O}_{10}$ (A=K, H; $x=0, 1, 1.5, 2$ and 3). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(3): 1019–1027.
- [11] KODAMBAKA S, TERSOFF J, REUTER M C, *et al.* Germanium nanowire growth below the eutectic temperature. *Science*, 2007, **316**(5825): 729–732.
- [12] WANG H C, LIN Y H, FENG Y N, *et al.* Photocatalytic behaviors observed in Ba and Mn doped BiFeO_3 nanofibers. *Journal of Electroceramics*, 2013, **31**(1/2): 271–274.
- [13] REN P R, FAN H Q, WANG X. Electrospun nanofibers of $\text{ZnO}/\text{BaTiO}_3$ heterostructures with enhanced photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, 2012, **25**: 32–35.
- [14] DONG B, LI Z C, LI Z Y, *et al.* Highly efficient LaCoO_3 nanofibers catalysts for photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**(11): 3587–3590.
- [15] LI S D, JING L Q, FU W, *et al.* Photoinduced charge property of nanosized perovskite-type LaFeO_3 and its relationships with photocatalytic activity under visible irradiation. *Materials Research Bulletin*, 2007, **42**(2): 203–212.
- [16] JIA L S, LI J J, FANG W P. Enhanced visible-light active C and Fe co-doped LaCoO_3 for reduction of carbon dioxide. *Catalysis Communications*, 2009, **11**(2): 87–90.
- [17] SHEN Y, ZHAO Q D, LI X Y, *et al.* Monodisperse $\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ microspheres: facile preparation, characterization, and optical properties. *Journal of Materials Science*, 2012, **47**(7): 3320–3326.
- [18] 王进贤, 董相廷. 静电纺丝技术与无机纳米材料合成. 北京: 国防工业出版社, 2012: 136–137.
- [19] ZHAO W R, WANG Y, YANG Y, *et al.* Carbon spheres supported visible-light-driven $\text{CuO}-\text{BiVO}_4$ heterojunction: preparation, characterization, and photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **115-116**: 90–99.
- [20] PARIDA K M, REDDY K H, MARTHA S, *et al.* Fabrication of nanocrystalline LaFeO_3 : an efficient Sol-Gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(22): 12161–12168.
- [21] JIA L S, LI J J, FANG W P, *et al.* Visible-light-induced photocatalyst based on C-doped LaCoO_3 synthesized by novel microorganism chelate method. *Catalysis Communications*, 2009, **10**(8): 1230–1234.
- [22] GRINBERG I, WEST D V, TORRES M, *et al.* Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *Nature*, 2013, **503**(7477): 509–512.
- [23] WOJCIECH B, EWA A, ANDRZEJ M. The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO_2 aqueous suspension. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **145**(2): 242–248.