



碳纤维支撑的钾离子调谐 TiC/TiO₂ 层状异质结复合催化剂制备研究

丰雪帆, 王化中, 王小明, 喻文瑞, 杨 宇, 张福勤*

(中南大学粉末冶金研究院, 湖南 长沙 410083)

摘 要:采用原位生长方法制备了一种碳纤维为载体,通过钾离子(K⁺)调谐的具有 TiC/TiO₂ 层状异质结的复合催化剂,用 FE-SEM、XRD、Raman、XPS 和 AFM 对制备的催化剂进行了表征,并进行了光催化降解污染物罗丹明 B 试验。研究表明钾离子对异质结的调谐对光催化效率有重要影响。在紫外-可见光催化降解过程中,CFs@TiC/TiO₂ 对污染物 RhB 的去除率达到 98%。经过 3 次循环使用后,该复合材料对污染物光催化去除效率仍大于 90%,表明能重复稳定使用。K⁺协同的原位生长过程经过熔盐体系在碳纤维 (CFs) 表面生长 TiC,并在 KOH 水溶液中进行水热反应,将部分 TiC 转化为钛酸钾纳米粒子,随后将钛酸钾纳米颗粒浸泡在稀释的 HCl 溶液中,将酸中的 H⁺ 交换为钛酸钾中的 K⁺经过热处理和脱水后,纳米颗粒形成片状锐钛矿型 TiO₂,最终形成碳纤维支撑的 TiC/TiO₂ 层状异质结的 CFs@TiC/TiO₂ 复合催化剂。钛酸钾纳米晶形成的花状结构具有较大的比表面积,这种结构为制备 CFs@TiC/TiO₂ 复合材料构建了结构特征和催化活性位点。

关键词:光催化剂; TiC/TiO₂ 层状异质结; 碳纤维; 原位生长; 钾离子

中图分类号:TF823, TQ426 文献标志码:A 文章编号:1004-7638(2021)03-0058-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.009

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Preparation of carbon fiber supported layered TiC/TiO₂ catalyst with potassium ion tuning

Feng Xuefan, Wang Huazhong, Wang Xiaoming, Yu Wenrui, Yang Yu, Zhang Fuqin*

(Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: A carbon fiber supported layered TiC/TiO₂ composite catalyst with heterojunction was prepared by in-situ synthesis with potassium ion (K⁺) tuning. The prepared catalysts were characterized by FE-SEM, XRD, Raman, XPS and AFM. The photocatalytic degradation of pollutants rhodamine B (RhB) by the catalysts was carried out. The results show that the tuning of potassium ion to heterojunction plays an important role in photocatalytic efficiency. In the process of UV-visible-light catalytic degradation, the removal rate of RhB by CFs@TiC/TiO₂ reaches 98%. The repeated experiments show that the photocatalytic removal efficiency is more than 90% after three cycles, indicating a well stability. TiC can be grown on the surface of carbon fibers (CFs) via the in-situ growth collaborated by K⁺, and partial TiC can be transformed into potassium titanate nano particles through hydrothermal process in NaOH solution. The potassium titanate nano particles were then soaked in dilute HCl solution, and flake anatase TiO₂ can be formed via heat treatment and dehydration. Finally, carbon fiber supported CFs@TiC/TiO₂ composite catalyst with layered heterojunction can be obtained. The flower-like structure formed by potassium titanate nanocrystals has a large specific surface area, which provides the

收稿日期:2021-03-17

作者简介:丰雪帆,硕士研究生,主要从事轻质新能源材料光催化应用; *通讯作者:张福勤(1964—),教授,长期从事轻质纳米新能源材料、复合材料等新材料的基础研究和应用研究, E-mail: zhangfuqin@csu.edu.com。

structural characteristics and catalytic activity sites for preparation of CFs@TiC/TiO₂ composites.

Key words: photocatalysis, TiC/TiO₂ layered heterojunction, carbon fiber, in-situ growth, K⁺

0 引言

发展光能捕获化学体系应用于催化相关反应, 如有机物矿化、水分解和二氧化碳溶解, 是人工光合作用的关键目标^[1]。利用光催化作用使半导体内的光生电子与水作用生成羟基自由基或超氧自由基从而对废水进行降解处理是解决能源和环境保护问题具有前景的方法。二氧化钛(TiO₂)作为传统半导体材料在环境治理方面有大量的应用^[2]。为提高 TiO₂ 的光催化活性, 目前的方法主要是形貌调节和半导体材料本征调节, 如引入非金属或金属元素、加氢, 和其他半导体材料结^[3]。当前科研工作者聚焦光催化剂的在微纳尺度上的修饰和改性, 合成出的大多数的 TiO₂ 单体或复合材料以粉末形式存在^[4], 在水处理过程中易通过呼吸系统或消化系统进入人体引发健康风险。“以空气动力直径 ≤10 μm 的粒子形式存在或掺入二氧化钛 1% 以上的粉末混合物”被正式列为 2020 年 2 月 18 日欧盟公布的 a 级第 2 类致癌物。具备易回收分离及高循环稳定性对于光催化水处理实际应用是关键。然而, 非微纳尺度的载体形态会减小 TiO₂ 及其复合材料的比表面积所带来大量活性位点及削弱纳米形态所带来的瑞利效应对光生电子-空穴的分离^[5], 这大大削弱光催化活性^[6]。同时对 TiO₂ 的本征调节如大量缺陷和杂质的引入会对 TiO₂ 晶体的晶格造成损伤, 这些缺陷成为光生载流子的复合中心, 大大降低材料的循环稳定性^[7]。Zhang M 等^[4], 报道了一种导电和弹性二氧化钛纳米纤维气凝胶, 针对以上问题提出了一种自支撑电催化剂的概念。然而, 这种自支撑的材料的概念局限于单体形式的存在, 对于扩展 TiO₂ 复合材料的可能性, 如异质结的引入, 受到局限。因此, 对 TiO₂ 在水处理方面的应用不仅需要研究微纳尺度的修饰和改性以提高光催化性能, 探索宏观尺度上的更为普适的调控方法以提高光吸收效率并且兼顾循环稳定性和安全性是必要的。

光生电子对的有效转移是光催化材料的关键。我们从两个方面对宏观半导体材料进行探讨。一方面需要提高材料对光的吸收; 另一方面需要减少光生电子对的复合。Shen X 等^[7], 报道了一种以碳化钛为载体的 TiC@C-TiO₂ 核壳纳米结构, 通过特殊的形貌结构提高光吸收和通过与其他材料复合实现

了光催化无助催化剂产氢性能。碳化钛(TiC)作为最早的过渡金属碳化物具有优异的电子传输性能和卓越的稳定性, 是 TiO₂ 的理想光催化载体^[8]。碳基材料对 TiO₂ 光催化降解效果有显著影响, 是由于光生电子从碳材料表面的氧官能团的 π 轨道向 TiO₂ 的导带转移的有效的光辅助作用以及碳材料提供的足够的比表面积的可能, 如介孔碳。从分子碳, 如石墨烯和碳纳米管, 到三维网状结构碳, 这些碳材料都可以为复合材料提供碳源。碳纤维(Carbon fibers, CFs)因其优异的化学稳定性和力学性能而被认为是良好的催化剂载体材料^[9-10]。CFs 机械性能和灵活性使其能够承载催化剂^[3]。并且 CFs 为 TiC 的原位生长提供足够的碳源, 为光催化剂提供足够的创造比表面积的可能, 是理想的生成 CFs@TiC 的候选材料。

光散射材料在光能捕获化学体系中有广泛应用, 是提高太阳能电池光吸收效率的有效手段^[11]。增加比表面积是提高光利用的有效手段, 但是对于大尺度的载体, 比表面积的提高并不像粉体材料通过缩小粒径尺度即可获得直接改变。因此利用材料的低维形貌的光散射在比表面积足够的大尺度载体上的光能捕获具有显著意义。光散射机理包括光学约束和增加吸收路径长度^[12]。当背散射光被困在纳米材料中会产生光学约束, 功能纳米结构, 如一维纳米结构(纳米线^[13-15]、纳米管^[16]、纳米带^[17]、纳米层^[18-19]和纳米尖端^[20]、纳米树、纳米森林^[21]), 可以显著提高光生电子扩散光学约束作用。散射粒子的尺度应该够大, 因为小尺度粒径(10~30 nm)的纳米晶体粒子的瑞利散射强度太弱不足以把光向后散射^[22]。Monte Carlo 模拟揭示了纳米晶体膜中光子吸收路径长度的增加和光学限制的增强是由于材料表面总重反射提高了光吸收^[23]。研究表明, 多层结构利于光生电子的转移^[24]。

我们设计并合成了具有瑞利散射作用的低维形貌粒子原位生长在 CFs@TiC 的复合材料, 并用于光催化降解罗丹明 B(RhB)。在这项工作中, 直接生长在 CFs 表面的 TiO₂ 具有一维纳米材料的结构特点, 这种结构利于光能捕获并且可以为载流子分离提供良好的传输通道, TiC 水热生成钛酸钾纳米线, 经过 H 置换, 烧结, 形成 CFs@TiC/TiO₂ 复合材

料。基于课题组之前的工作^[25],我们发现通过引入 K^+ ,在CFs表面生成了具有一维结构的 TiO_2 纳米片,其间与纤维具有较强的约束力,可以有效防止膜层的脱落,性能超越之前使用 Na^+ 调谐的纤维工作,过渡层可以成为生成二氧化钛的原料。二氧化钛纳米片状粒子的均匀分布增加了比表面积,提高了催化剂材料的催化性能。

1 试验内容与方法

本研究采用的材料有 T700 型 CFs、200 目 (74 μm) TiH_2 粉,丙酮、KCl 和 KOH 均为分析纯级。在前人报道^[26]的基础上,采用水热处理方法在纤维上构建结构可控的非均相结构,获得具有良好催化性能的复合材料,具体合成方法如图 1 所示。首先,对纤维进行脱树脂处理。将脱树脂后的 CFs 进行预处理,得到单分散的纤维。用含有 K^+ 的 KCl 熔盐和 TiH_2 粉末与预处理的 CFs 发生碳化反应,使 CFs 的表面包裹 TiC ,得到 $CFs@TiC$ 。之后,将 $CFs@TiC$ (0.1 g) 和 20 mL 的 1 mol/L 的 KOH 溶液加入到 25 mL 聚四氟乙烯高压反应器的内胆中进行水热反应。升温速率为 3 $^{\circ}C/min$,在 240 $^{\circ}C$ 保温 2 h。反应完成后取出碳纤维并在室温下浸泡在 10 mL 的 1 mol/L 盐酸溶液中 1 h 以置换出 K^+ ,移除,反复冲洗至中性并烘干。之后,将纤维置于坩埚用氩气作为保护气体用管式炉热处理。以 5 $^{\circ}C/min$ 的速率升温到 400 $^{\circ}C$,最终得到 $CFs@TiC/TiO_2$ 。在光催化试验中,将 50 mg 催化剂加入 50 mL 的 20 mg/L 的罗丹明 B (RhB) 溶液。将样品提前放入溶液中,在黑暗中吸附 20 min 以达到吸附脱附平衡,随后在紫外-可见光下测定降解率。

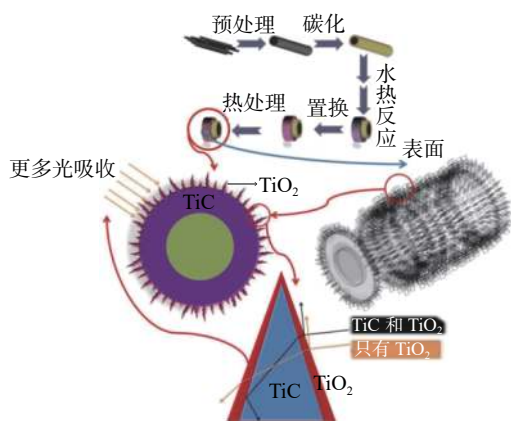


图 1 $CFs@TiC/TiO_2$ 光催化剂制备工艺流程

Fig. 1 Schematic diagram of the process for constructing $CFs@TiC/TiO_2$ catalyst

2 表征方法和设备

用 X 射线衍射仪 (D/max 2550 pc, PIGAKV Co., Ltd.) 分析和检测了材料的晶体结构,扫描步骤为 0.02 $^{\circ}$ 。利用微激光拉曼光谱仪 (LabRAM HR800) 分析了光纤的相结构。用 XPS (k-alpha, Thermo Fisher Scientific) 分析了化学成分和元素结合能。采用电子扫描电镜 (Helios Nanolab G3 UC, FEI) 观察纤维表面微观结构。采用扫描探针显微镜 (Nano-ManVS + Multimode, Veeco) 察纳米尺度下样品表面的三维形貌。采用氙气灯 (PLS-SXE300, Perfect Light, 波长 ≥ 400 nm, 紫外滤光片: UVCUT400) 作为光催化反应的光源。

3 结果与讨论

通过 X 射线衍射对材料的物相进行分析。图 2(a) 展示了合成过程中形成的 CFs, $CFs@TiC$, $CFs@TiC/TiO_2$ 的 XRD 图谱,可以看到用 TiC 包裹 CFs 后,纤维表面出现了 2θ 角为 35.9 $^{\circ}$ 、41.7 $^{\circ}$ 、62.4 $^{\circ}$ 、72.3 $^{\circ}$ 和 76.14 $^{\circ}$ 的对应于 TiC 的特征峰。通过水热反应、酸处理和热处理后,纤维表面出现了 2θ 角位于 25.3 $^{\circ}$ 和 48.0 $^{\circ}$ 的锐钛矿型 TiO_2 的特征峰,这两个峰分别对应 (101) 和 (200) 平面,这表明锐钛矿型 TiO_2 成功生长在了纤维表面。 $CFs@TiC/TiO_2$ 的拉曼光谱在 192 cm^{-1} 处最强峰归因于锐钛矿型的 TiO_2 高频振动模式,如图 2(b) 所示。位于 443 cm^{-1} 处的振动峰归属于 3-配位 O 的 Ti-O 键。位于 700 cm^{-1} 处的拉曼峰源于 2-配位 O 处的 Ti-O 键的振动。

通过扫描电镜 SEM 对材料形貌进行分析。如图 3 所示,扫描电镜检测到纤维表面的 TiC 形貌为多孔颗粒状,这种多孔结构为水热反应生成钛酸钾过程提供了大面积的反应面,并为钛酸钾固定在 CFs 表面时提供了良好的支撑作用。图 3(c-d) 展示了碳纤维表面的 $K_2Ti_6O_{13}$ 微观形态,这与文献报道的水生钛酸钾的模式结构一致。这种形态具有较大的比表面积从而使附加的催化活性位点增多,该结构作为最终的微观结构特征对 $CFs@TiC/TiO_2$ 复合材料光催化作用起着决定性的作用。

经酸处理和热处理后碳纤维表面获得了锐钛型 TiO_2 片层结构,片层结构像刀板一样生长在 TiC 表面,并且获得了良好的固定。如图 3g-h 所示,通过扫描隧道显微镜 (AFM) 分析了样品表面的粗糙度。可以看到,片状或锥状的纳米低维形貌的纵向高度均大于 100 nm,这种结构大大增加了纤维与有

机溶剂的接触面积又不失低维结构带来的光限制的作用。逐层叠加的 CFs、TiC 和 TiO₂ 异质结构有助于扩大催化剂对光能的吸收强度, 加速载流子分离。如图(I-J), 与我们之前的工作相比, 此工作中利用

K⁺调谐的 CFs@TiC/TiO₂ 的材料表面粗糙, 形成明显期待的低维锥状或片状形貌结构, 而之前工作中使用 Na⁺调谐 CFs@TiC/TiO₂ 后的表面并未出现这种形貌。

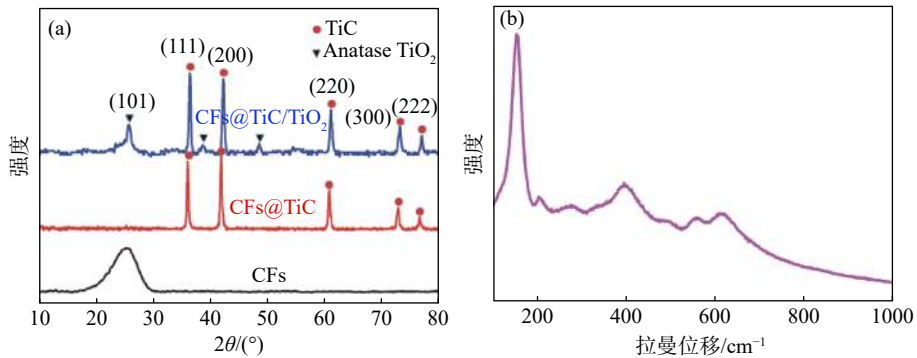


图 2 (a) CFs, CFs@TiC, CFs@TiC/TiO₂ 的 XRD 图谱, (b) CFs@TiC/TiO₂ 的拉曼图谱
Fig. 2 (a) XRD patterns of CFs, CFs@TiC, CFs@TiC/TiO₂, (b) Raman spectrum of CFs@TiC/TiO₂

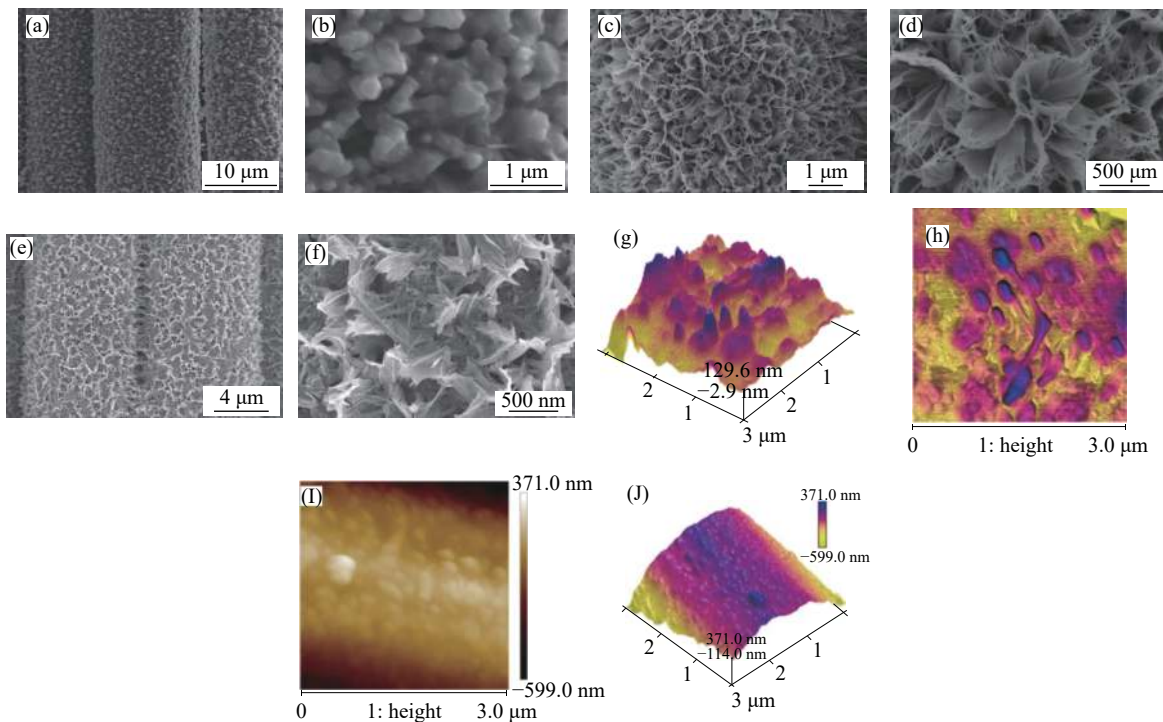


图 3 (a-f) 为扫描电子显微镜 (SEM) 形貌: (a-b) CFs@TiC, (c-d) CFs@TiC/K₂Ti₆O₁₃, (e-f) CFs@TiC/TiO₂, (g-h) CFs@TiC/TiO₂ 的 AFM 图, (I-J) Na⁺调谐的 CFs@TiC/TiO₂ 的 AFM 图^[25]
Fig. 3 SEM images of (a-b) CFs@TiC, (c-d) CFs@TiC/K₂Ti₆O₁₃, (e-f) CFs@TiC/TiO₂; (g-h) AFM images of CFs@TiC/TiO₂, (I-J) AFM images of Na⁺ tuning CFs@TiC/TiO₂^[25]

用 X 射线光电子能谱对样品中主要化学元素 C, Ti 和 O 进行了分析, 并进行了峰拟合。图 4a CFs@TiC/TiO₂ 的高分辨 C 1s 光谱, 三个拟合峰分别位于 282.8, 284.8 和 286.4 eV, 分别归属于 C-Ti 键、C-C sp² 键和 C-C sp³ 键。图 4b 为 CFs@TiC/TiO₂ 的高分辨 Ti 2p 光谱。在 464.2 eV 和 458.5 eV 处的峰对应于 Ti⁴⁺ 的 Ti 2p 1/2 和 2p 3/2, 两峰之间相

差 5.7 eV 结合能, 这与文献一致。位于 461.3 eV 处的峰值属于 Ti³⁺, 这证明了 Ti³⁺ 的存在。如图 4c 所示, CFs@TiC/TiO₂ 的 O 1s 光谱显示出与晶格氧, C-O 和氧空位附近的氧, 分别对用于 529.8、531.3 eV 和 532.3 eV 处的峰。Ti³⁺ 和氧空位为光催化反应提供了活性位点提高材料催化性能。

如图 5 所示, 在紫外光-可见光下降解 RhB 溶

液测试 CFS, CFs@TiC 和 CFs@TiC/TiO₂ 的光催化性能。图 5a 为 C/C₀ 与光照时间的关系(C 为采样时浓度, C₀ 为初始浓度)。结果表明, 紫外-可见光照射 200 min 后, CFS, CFs@TiC 和 CFs@TiC/TiO₂ 光降解率分别为 5%, 17% 和 100%。可以看出 CFs@TiC/TiO₂ 的光降解活性最好, 在 200 min 内 RhB 被降解光。在紫外-可见光下对 CFs@TiC/TiO₂ 的光催化稳定性进行了研究。每隔 200 min 进行一次样品收集和烘干, 进行下一次降解。从图 5b 可以看到, 经

过三次重复试验后, CFs@TiC/TiO₂ 的光催化降解率仍然达到 83%, 表明材料稳定性较好。这是由于由 TiC 转化的 TiO₂ 能使 TiO₂ 与纤维表面连接固定, 提高了材料的循环稳定性。对比图 5c-d 可以看出, Na⁺调谐的 CFs@TiC/TiO₂ 复合材料并没有 K⁺调谐的 CFs@TiC/TiO₂ 降解性能优异, 在循环稳定性上, 没有 K⁺调谐的 CFs@TiC/TiO₂ 降解性能稳定。这进一步证明了这种新型的形貌结构在光能捕获方面的实际应用作用。

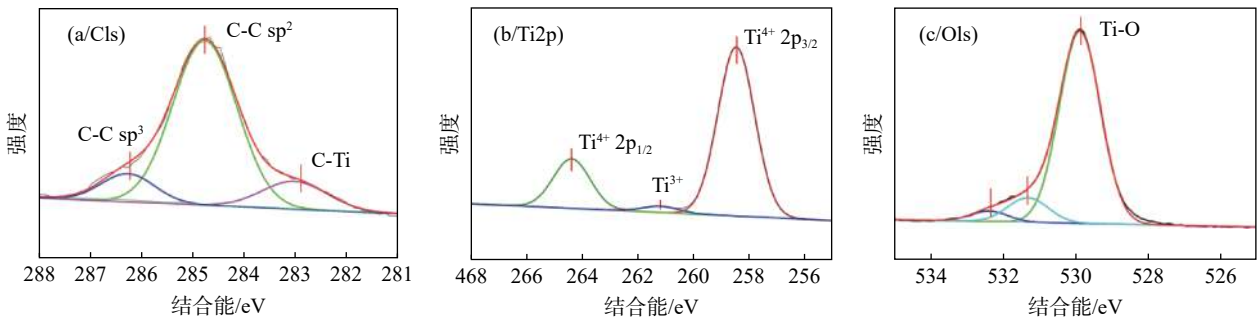


图 4 XPS 谱图 (a) C 1s, (b) Ti 2p 和 (c) O 1s 为 CFs@TiC/TiO₂
Fig. 4 (a) C 1s XPS spectra, (b) Ti 2p XPS spectra and (c) O 1s XPS spectra of CFs@TiC/TiO₂

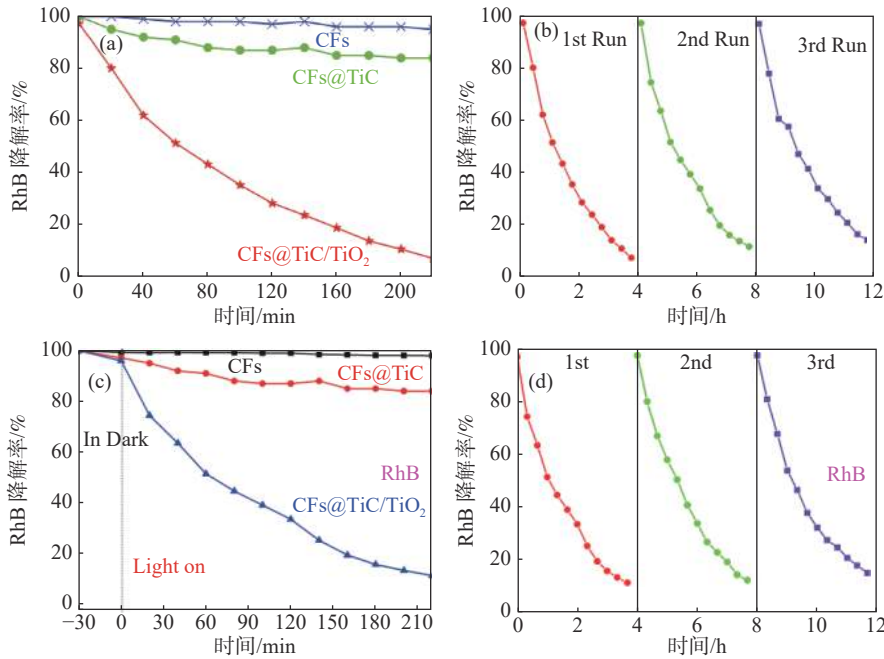


图 5 (a) CFs, CFs@TiC 和 CFs@TiC/TiO₂ 在紫外-可见光照射下光催化降解 RhB 的 C/C₀; (b) CFs@TiC/TiO₂ 在紫外-可见光下经过 3 轮催化测试后的稳定性试验; c, d 为在相同条件下测试的 Na⁺调谐的 CFs@TiC/TiO₂ 的光催化降解性能 (c)^[25] 和循环稳定性 (d)^[25]

Fig. 5 (a) The rate of C/C₀ catalytic degradation of RhB under UV-Vis irradiation of CFs, CFs@TiC and CFs@TiC/TiO₂; (b) Repeating experiments of RhB with CFs@TiC/TiO₂ after 3 cycles; Photocatalytic degradation activity (c) and stability testing (d) of Na⁺ tuning CFs@TiC/TiO₂ with the uniform condition^[25]

4 结论

TiC 在 CFs 表面反应生成 TiC, 通过水热反应将部分 TiC 转化为具有花状结构的钛酸钾, 基于钛

酸钾的特殊形貌, 最终通过酸处理和热处理最终制备了具有光捕获能力的 CFs@TiC/TiO₂ 层状结构光催化剂。在紫外-可见光下, 对有机染料 RhB 的降解具有良好的催化作用, 200 min 对 RhB 的降解率

达到 100%。K⁺调谐的 CFs@TiC/TiO₂ 复合材料的稳定性, 重复使用性和催化活性反映了其在光催化材料制备和污水处理方面的潜在应用价值。

参考文献

- [1] Zhao L, Chen X, Wang X, *et al.* One-step solvothermal synthesis of a carbon @TiO₂ dyade structure effectively promoting visible-light photocatalysis[J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22: 3317–3321.
- [2] Mitchell J W, Gregory L E. Enhancement of overall plant growth, a new response to brassins[J]. *Nat. New Biol.*, 1972, 238: 37–38.
- [3] Deng Q, Liu Y, Mu K, *et al.* Preparation and characterization of F-modified C-TiO₂ and its photocatalytic properties[J]. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, 2015, 212: 691–697.
- [4] Zhang M, Wang Y, Zhang Y, *et al.* Conductive and elastic TiO₂ nanofibrous aerogels: A new concept toward self-supported electrocatalysts with superior activity and durability[J]. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2020, 59: 23252–23260.
- [5] Cargnello M, Gordon T R, Murray C B. Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals[J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114: 9319–9345.
- [6] Zhou W, Li W, Wang J Q, *et al.* Ordered mesoporous black TiO₂ as highly efficient hydrogen evolution photocatalyst[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136: 9280–9283.
- [7] Shen X, Yu R, Ma M, *et al.* Porous carbon-doped TiO₂ on TiC nanostructures for enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light[J]. *J. Catal.*, 2017, 347: 36–44.
- [8] Ou Y, Cui X, Zhang X, *et al.* Titanium carbide nanoparticles supported Pt catalysts for methanol electrooxidation in acidic media[J]. *J. Power Sources*, 2010, 195: 1365–1369.
- [9] Hu Q, Seidelin Dam J, Pedersen C, *et al.* High-resolution mid-IR spectrometer based on frequency upconversion[J]. *Opt. Lett.*, 2012, 37: 5232.
- [10] Shitova N B, Drozdov V A, Kolosov P E, *et al.* Distinctive features of supported catalysts prepared from platinum carbonyl clusters[J]. *Kinet. Catal.*, 2000, 41: 720–728.
- [11] Zhang Q, Dandeneau C S, Zhou X, *et al.* ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells[J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21: 4087–4108.
- [12] Son S, Hwang S H, Kim C, *et al.* Designed synthesis of SiO₂/TiO₂ core/shell structure as light scattering material for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5: 4815–4820.
- [13] Cheng H M, Chiu W H, Lee C H, *et al.* Formation of branched ZnO nanowires from solvothermal method and dye-sensitized solar cells applications[J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2008, 112: 16359–16364.
- [14] Law M, Greene L E, Johnson J C, *et al.* Nanowire dye-sensitized solar cells[J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4: 455–459.
- [15] Jiang C Y, Sun X W, Lo G Q, *et al.* Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90: 3–6.
- [16] Martinson A B F, Elam J W, Hupp J T, *et al.* ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(8): 2183–2187.
- [17] Prensley H D. Large-scale synthesis of six-nanometer-wide ZnO nanobelts[J]. *Int. Endod. J.*, 1971, 5: 10–15.
- [18] Kar S, Dev A, Chaudhuri S. Simple solvothermal route to synthesize ZnO nanosheets, nanonails, and well-aligned nanorod arrays[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2006, 110: 17848–17853.
- [19] Fu M, Zhou J, Xiao Q, *et al.* ZnO nanosheets with ordered pore periodicity via colloidal crystal template assisted electrochemical deposition[J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18: 1001–1004.
- [20] Wang Z L. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications[J]. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2004, 16: 829.
- [21] Grigoropoulos C P, Sung H J. Nanoforest of hydrothermally grown hierarchical ZnO nanowires for a high efficiency dye-sensitized solar cell[J]. *Nano Lett.*, 2011, 11: 666–671.
- [22] Koo H J, Kim Y J, Lee Y H, *et al.* Nano-embossed hollow spherical TiO₂ as bifunctional material for high-efficiency dye-sensitized solar cells[J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20: 195–199.
- [23] Usami A. Theoretical simulations of optical confinement in dye-sensitized nanocrystalline solar cells[J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 2000, 64: 73–83.
- [24] Wang Z S, Kawauchi H, Kashima T, *et al.* Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell[J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, 248: 1381–1389.
- [25] Lv B, Xia L, Yang Y, *et al.* Synthesis of nanostructured TiC/TiO₂ with controllable morphology on carbon fibers as photocatalyst for degrading RhB and reducing Cr(VI) under visible light[J]. *J. Mater. Sci.*, 2020, 55: 14953–14964.
- [26] Dong Z J, Li X K, Yuan G M, *et al.* Synthesis in molten salts and formation reaction kinetics of tantalum carbide coatings on various carbon fibers[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 212: 169–179.