

PVP辅助水热法制备板钛矿TiO₂及光催化性能

郭凌珏, 闫慧峰, 周娟, 王玉, 李嘉帅, 党羽清, 栾可欣, 张美蓉, 邹云玲*

中国民航大学理学院, 天津

收稿日期: 2022年2月25日; 录用日期: 2022年3月22日; 发布日期: 2022年3月29日

摘要

以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为辅助剂, 采用水热法制备了板钛矿TiO₂纳米颗粒。借助于多种测试仪器对所得样品进行了表征, 如X射线衍射仪、拉曼光谱仪、扫描电镜、紫外漫反射光谱仪等。同时, 在紫外光照射下, 利用亚甲基蓝溶液降解实验评价了所得样品的光催化活性。实验结果表明, 所得样品为单一相板钛矿TiO₂纳米颗粒。PVP在板钛矿TiO₂纳米颗粒形成过程中起到了稳定剂和分散剂作用。改变PVP用量, 板钛矿TiO₂的颗粒尺寸先减小后增大, 禁带宽度值维持在3.2~3.3 eV范围内。PVP的最佳用量为0.2 g, 该条件下所得板钛矿TiO₂的纳米颗粒尺寸最小(约为21.0 nm), 光催化活性最高, 即在紫外灯照射120 min后, 对亚甲基蓝溶液的降解率高达96.4%。

关键词

TiO₂, 板钛矿, PVP, 水热法, 光催化

PVP Assisted Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of Brookite TiO₂

Lingjue Guo, Huifeng Yan, Juan Zhou, Yu Wang, Jiashuai Li, Yuqing Dang, Kexin Luan, Meirong Zhang, Yunling Zou*

College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin

Received: Feb. 25th, 2022; accepted: Mar. 22nd, 2022; published: Mar. 29th, 2022

Abstract

Brookite TiO₂ nanoparticles were synthesized by hydrothermal method in the presence of polyvinylpyrrolidone (PVP) as auxiliary agent. The samples were characterized by X-ray diffractometer, Raman spectrometer, scanning electron microscope, UV diffuse reflectance spectrometer, etc. At

*通讯作者。

文章引用: 郭凌珏, 闫慧峰, 周娟, 王玉, 李嘉帅, 党羽清, 栾可欣, 张美蓉, 邹云玲. PVP 辅助水热法制备板钛矿 TiO₂ 及光催化性能[J]. 纳米技术, 2022, 12(2): 26-33. DOI: 10.12677/nanotechnology.2022.122004

the same time, the photocatalytic activity of the samples was evaluated by the photodegradation of methylene blue (MB) solution under UV light. Experimental results show that all the samples are single-phase brookite TiO_2 nanoparticles. PVP plays a stabilizing and dispersing role in the formation of brookite TiO_2 nanoparticles. With the increase of the dosage of PVP, the particle size of brookite TiO_2 samples decreases first and then increases, while the band gap value remains in the range of 3.2~3.3 eV. The optimal dosage of PVP is 0.2 g, and the obtained brookite TiO_2 nanoparticles under this condition show the smallest particle size (about 21.0 nm) and highest photocatalytic activity, that is, the degradation rate of MB solution reaches 96.4% after UV irradiation for 120 min.

Keywords

TiO_2 , Brookite, PVP, Hydrothermal Method, Photocatalysis

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

二氧化钛(TiO_2)是一种应用广泛的多功能半导体金属化合物,常见有三种晶型:晶体结构为四方晶系的锐钛矿($a = 0.3784 \text{ nm}$, $c = 0.9515 \text{ nm}$)和金红石($a = 0.45936 \text{ nm}$, $c = 0.29587 \text{ nm}$),以及晶体结构为斜方晶系的板钛矿($a = 0.5447 \text{ nm}$, $b = 0.9184 \text{ nm}$, $c = 0.5145 \text{ nm}$) [1] [2]。三者之间因晶体结构差异而表现出不同的性质,如锐钛矿因尺寸较小、比表面积较大而表现出优异的光催化活性,在光催化领域得到了广泛研究;金红石因具有较高的介电常数而在电子器件应用领域展示了很好的应用前景。与前两者相比,板钛矿因单一相制备困难而研究相对较少。近年来,板钛矿因其独特的八面体结构而表现出许多特殊的性质,在光催化、催化、光伏太阳能电池和锂离子电池领域得到了越来越多的关注[3]-[8]。Yamakata 等 [3]研究了锐钛矿、金红石和板钛矿的晶体结构与光催化性能之间的关系,研究表明,晶体结构中存在的电子捕获阱的深度是影响光催化活性的重要因素之一。锐钛矿、板钛矿和金红石的捕获阱深度分别为 $<0.1 \text{ eV}$ 、 $\sim 0.4 \text{ eV}$ 、 $\sim 0.9 \text{ eV}$,即在锐钛矿相中,电子捕获阱较浅,导致大部分光生电子处于自由状态,使其光催化还原反应中展示出非常高的光催化活性;在金红石相中,电子捕获阱较深,导致光生电子活性降低而表现出较好的氧化活性;而在板钛矿中,因具有中等深度的电子捕获阱,可以延长光生电子和空穴的寿命,而在光催化氧化和还原反应中均具有较好的活性。基于这一特性,板钛矿在某些光催化反应中表现出比锐钛矿和金红石更高的性能[4]。Zhang 等[5]利用理论计算研究了板钛矿结构中的缺陷性质,进一步解释了其在某些光催化反应中光催化活性优于锐钛矿和金红石的原因[5]。Xu 等[6]以板钛矿 TiO_2 纳米立方体为光阳极材料,制备了染料敏化太阳能电池(DSSCs)。研究表明,板钛矿 TiO_2 纳米立方体有利于减少表面陷阱,并获得更高的电压,提高光收集能力,延长电子寿命,进而提高敏化太阳能电池的光伏性能。Guo 等[7]将板钛矿 TiO_2 用于钙钛矿太阳能电池材料,研究表明,与锐钛矿和金红石相比,板钛矿具有更宽的带隙和更负的导带电位,其导带位置与钙钛矿更匹配,有利于电子注入和收集,可以获得更高的开路电压,进而提高钙钛矿太阳能电池效率。随着对板钛矿 TiO_2 研究的不断深入,研究者发现板钛矿 TiO_2 在越来越多的领域展现出优异的性能,因此,进一步优化其制备方法及其改善性能是非常必要的。

水热法制备板钛矿 TiO_2 是最常用的方法之一,常见的钛源有四氯化钛[9]、三氯化钛[10]、硫酸钛[11]、钛酸四丁酯[12]、有机钛化合物[13] [14] [15]等。影响板钛矿 TiO_2 光催化活性的因素有很多,如尺寸大小、形貌、比表面积、结晶度等[15]。通过控制水热反应条件、添加表面活性剂或模板剂等可以优化所得板钛

矿 TiO_2 的形貌及颗粒尺寸, 进而提高其光催化性能[1]。添加表面活性剂是一种控制无机材料的结晶的有效途径, 被广泛应用于纳米晶体的化学合成中[16]。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种常用的非离子型表面活性剂, 其体积庞大、无毒且带有 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ 和 CH_2 官能团, 已被用于合成多种纳米材料[17] [18] [19]。Seo 等[19]研究了 PVP 对氧化铁纳米粒子形成的影响, 结果表明, PVP 能够有效抑制纳米粒子的生长和团聚。基于以上分析, 将 PVP 引入板钛矿 TiO_2 的制备方法中, 有望能获得一种颗粒尺寸更小、分散性更好的板钛矿 TiO_2 。

本实验以钛酸四丁酯为钛源、乙酰丙酮为水解抑制剂, 采用 PVP 辅助水热法制备了板钛矿 TiO_2 。借助于多种测试手段对所得样品进行了表征分析, 并以亚甲基蓝为目标降解物, 在紫外光照射下对所得样品进行了光催化活性评价。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

实验所用试剂包括: 钛酸正丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, 简称 TBOT, 阿拉丁)、尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 阿拉丁)、乙酰丙酮($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、聚乙烯吡咯烷酮 K50($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, 简称 PVP, 天津科密欧化学试剂有限公司)、乳酸钠($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$, 60%, 阿拉丁)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, 天津市科密欧化学试剂有限公司)。所有化学试剂均为分析纯试剂, 实验用水为自制一次蒸馏水。

2.2. 样品合成

将 10 g 尿素加入到盛有 60 mL 蒸馏水的 100 mL 烧杯中, 电磁搅拌至尿素完全溶解, 得到一种透明无色溶液。向上述溶液中依次添加 1.5 mL 乙酰丙酮、一定量的 PVP (0.1、0.2、0.3、0.4 g), 搅拌至完全溶解。然后, 移取 1.2 mL TBOT 缓慢滴入上述溶液中, 持续搅拌 30 min。再加入 3.0 mL 乳酸钠, 搅拌 5 min 后, 将所得反应液转移至 100 mL 不锈钢反应釜中, 密封, 180°C 持续加热 12 h。待反应结束后, 反应釜自然降温至室温后打开, 将所得反应产物进行离心洗涤, 8000 rpm, 10 min/次, 依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤, 至上层清液洗涤呈现中性。将离心所得固体产物放入烘箱, 80°C 烘干过夜, 再 500°C 灼烧 2 h, 得到最终样品。

2.3. 样品表征

利用 DX-2700BH 型粉末 X 射线衍射仪(丹东浩元仪器有限公司, 中国)对所得样品的物相结构进行了表征分析(Cu 靶, 管电压和管电流分别为 30 kV 和 25 mA, 步进扫描速度为 $0.06^\circ/\text{s}$, 扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$)。利用 DXR 型显微拉曼光谱分析仪(Thermo Fisher Scientific, 美国)进一步确定了所得样品的物相和晶体结构(激光波长为 532 nm)。所得样品的微观形貌借助于 TESCAN MIRA4 型扫描电镜(SEM, 泰思肯(中国)有限公司)获得。借助于 UV-2600 型紫外可见分光光度计(岛津公司, 日本)获得所得样品的漫反射光谱, 进而通过 Tauc plot 法获得其禁带宽度值。

2.4. 样品光催化活性测试

以亚甲基蓝溶液为目标降解物, 在紫外光照射下, 测试所得样品的光催化活性。实验中所用到的紫外光源来自于附带 DT 365 nm 滤光片的 HXS-F/UV 300 型氙灯(北京纽比特科技有限公司, 中国)。光催化反应器为带有水循环的自制 100 mL 双层石英玻璃反应器, 上端开口。光催化降解实验过程为: 将 15 mg 所得样品加入到盛有 75 mL $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝溶液的光催化反应器中, 置于暗处电磁搅拌 30 min, 使得

所得样品与亚甲基蓝溶液充分混合并达到吸附平衡。打开光源后,在反应时间分别为 5、10、20、40、60、90、120 min 时,取出一定量样品,经高速离心处理(10,000 rpm, 10 min/次)后,得到上层清液。上层清液的吸光度值由 UV-1240 型紫外可见分光光度计(岛津公司,日本)测得,亚甲基蓝最大吸光度值为 665 nm,记录该处上层清液的吸光度值,利用公式 $D = [(A_0 - A)/A_0] * 100\%$ 求出降解率。其中, D 为光降解率, A_0 和 A 分别为初始时和光照一定时间后的亚甲基蓝溶液的吸光度值。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 分析

图 1 为添加不同量 PVP 所得样品的 XRD 谱图。与标准 PDF 卡片对比可知,未添加 PVP 和添加不同量 PVP 所得样品的 XRD 谱图都与板钛矿 TiO_2 (JCPDF No. 29-1360)一一对应,且没有出现多余的衍射峰,因此,可推断所有样品均为单一相板钛矿 TiO_2 ,不含有其他杂质,添加一定量的 PVP 对板钛矿 TiO_2 的形成没有明显的影响。改变 PVP 用量,所得样品在 $2\theta = 30.8^\circ$ 处的衍射峰强度呈现微小变化,即当 PVP 用量小于 0.3 g 时,该处的衍射峰强度有小幅度的增强,而当 PVP 用量增加到 0.4 g 时,该处的衍射峰强度又减弱。这一变化表明, PVP 的引入对产物的结晶度有一定影响。

利用谢乐公式 $D = k\lambda/(\beta \cos \theta)$ (其中, D 为颗粒尺寸,单位: nm; k 是常数,取值 0.89; β 为半高峰宽,取弧度值; θ 为衍射角,单位: $^\circ$) 计算了所得样品的颗粒尺寸大小。PVP 用量为 0、0.1、0.2、0.3、0.4 g 时所得样品的平均颗粒尺寸分别为 27.6、24.2、21.0、25.6、25.3 nm。根据已有文献报道[17], PVP 用纳米材料合成时,受到合成条件和材料体系的影响, PVP 的作用各有不同,可用作表面稳定剂、生长调节剂、纳米分散剂和还原剂。在本实验中,随着 PVP 用量的增加,所得产物的物相结构不变,纳米颗粒尺寸呈现先较小后增加趋势,可以推断, PVP 在板钛矿 TiO_2 合成过程中起到了稳定剂和分散剂作用,添加适量的 PVP 可以有效抑制晶体生长。根据颗粒尺寸计算结果可以得出, PVP 最佳用量为 0.2 g。

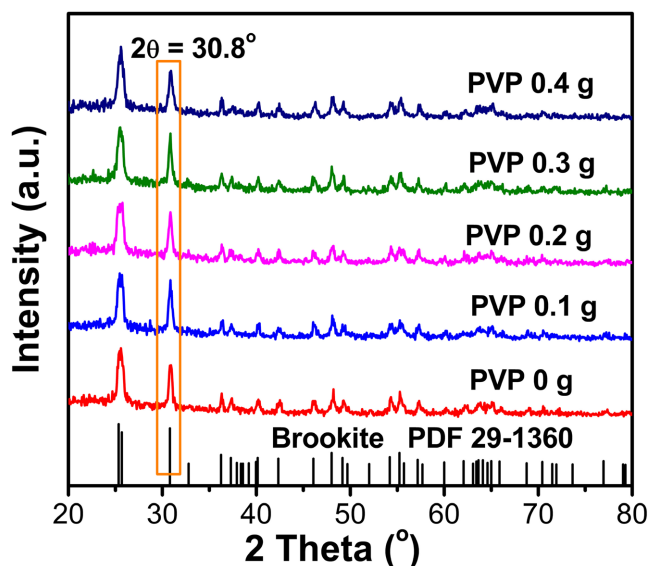


Figure 1. XRD patterns of the obtained samples with different amounts of PVP

图 1. 不同用量 PVP 所得样品的 XRD 谱图

3.2. Raman 分析

图 2 为所得样品的拉曼光谱图。由图可知,所有样品均出现了 14 个明显的拉曼散射峰,所处波数位

置为 127、152、194、214、246、287、322、366、412、460、502、545、584、636 cm^{-1} ，分别归属于板钛矿的 A_{1g} (128、153、195、247、412、636 cm^{-1})、 B_{1g} (214、322、415、502 cm^{-1})、 B_{2g} (366、461、585 cm^{-1})、 B_{3g} (287 cm^{-1}) [20]。没有出现归属于锐钛矿(144 cm^{-1})和金红石(143 cm^{-1})的主要拉曼散射峰，进一步证明了所得样品为单一相板钛矿 TiO_2 。随着 PVP 用量的增加，拉曼散射峰呈现先增强后减弱趋势，PVP 用量为 0.2 g 和 0.3 g 时所得样品的峰强度较高，而不添加 PVP 和 PVP 添加量为 0.4 g 时所得样品的峰强度较弱。拉曼散射峰强度变化与激光光源、振动基团的拉曼活性及含量、样品的照射点等多个因素有关，对于确定样品的物相结构没有影响，因此，本文不再深入探讨。

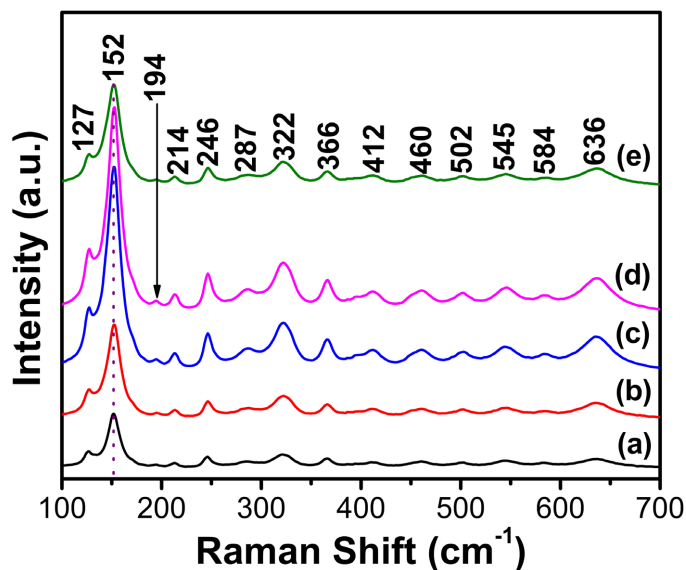
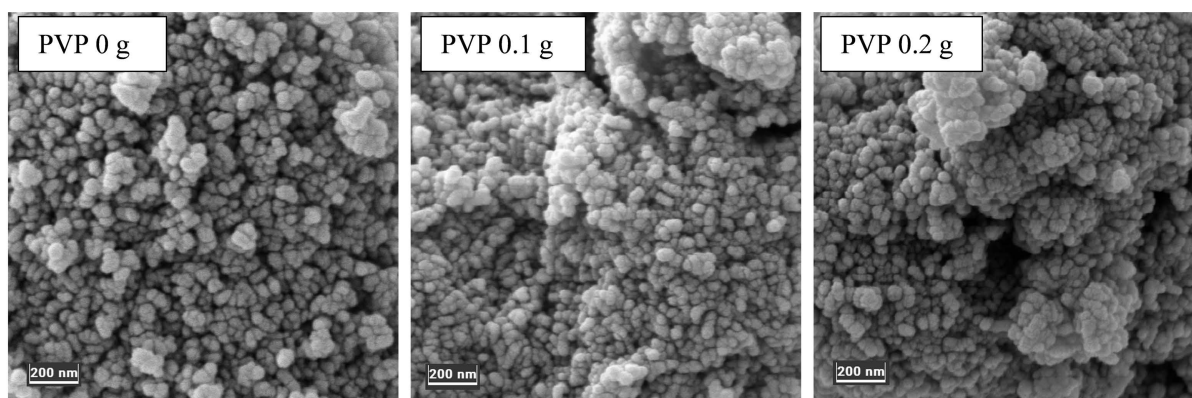


Figure 2. Raman spectra of the obtained samples with different amounts of PVP: (a) 0 g, (b) 0.1 g, (c) 0.2 g, (d) 0.3 g, (f) 0.4 g

图 2. PVP 用量不同时所得样品的 Raman 光谱图: (a) 0 g, (b) 0.1 g, (c) 0.2 g, (d) 0.3 g, (f) 0.4 g

3.3. SEM 分析

图 3 为利用扫描电镜获得的样品微观形貌图。由图可观察到，所有样品在微观状态下都呈现球形颗粒状态，颗粒大小相对均匀，平均颗粒尺寸约为 20~30 nm。随着 PVP 用量的增加，纳米颗粒的颗粒尺寸减小，颗粒密度增加，进一步证实了 PVP 对板钛矿 TiO_2 纳米颗粒的生长有抑制作用。此外，纳米颗粒没有团聚成更大尺寸的结构，表明，PVP 在晶体生长过程中还起到了一定的分散作用。



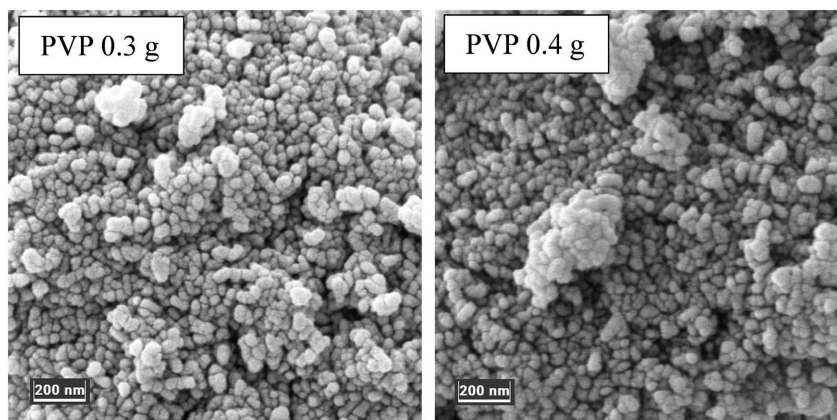


Figure 3. SEM images of the obtained samples with different amounts of PVP
图 3. PVP 用量不同时所得样品的 SEM 图

3.4. DRS 分析

图 4 为所得样品的吸收光谱图和能量谱图。由吸收光谱图可知，添加 PVP 后，样品的光吸收边没有明显变化，通过局部放大图可以看到，随着 PVP 用量的增加，光吸收边微小的蓝移趋势。由所得样品的能量谱图可知，未添加 PVP 和 PVP 添加量为 0.1、0.2、0.3、0.4 g 时所得样品的禁带宽度值分别为 3.32、3.33、3.33、3.32、3.32 eV，考虑到作图过程中可能出现的误差，在此可认为所有样品的禁带宽度值基本相同，即添加 PVP 对所得样品的能带结构不产生影响。

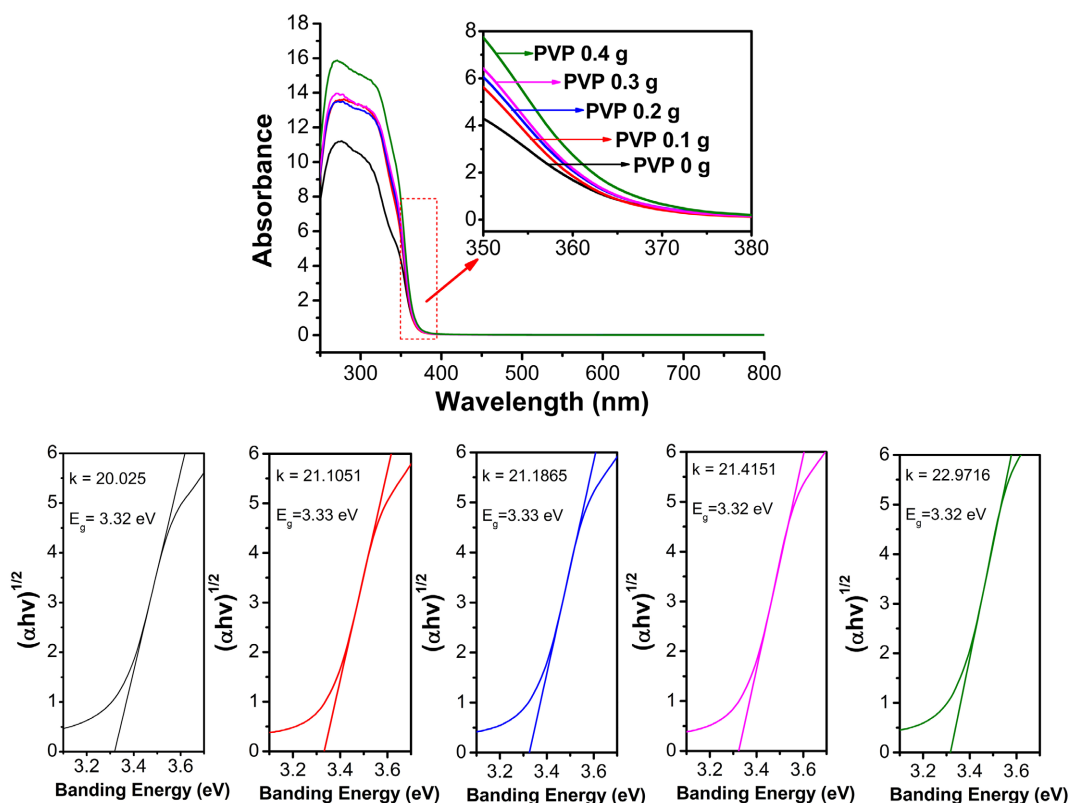


Figure 4. UV-vis absorption spectra and energy band distribution of the as-synthesized sample
图 4. 所得样品的紫外吸收光谱及能量谱图

3.5. 光催化性能分析

图 5 为所得样品在紫外光照射下光降解亚甲基蓝溶液的曲线图。由图可知, 亚甲基蓝在暗反应阶段的脱色率较低, 不超过 5%。在紫外光照射下, 亚甲基蓝的脱色率快速提高, 说明所得样品对亚甲基蓝溶液有明显的降解效果。在紫外光照射 120 min 后, 未添加 PVP 所得样品和 PVP 用量分别为 0.1、0.2、0.3、0.4 g 时所得样品对亚甲基蓝溶液的降解率分别为 82.0%、87.4%、96.4%、93.3%和 92.5%。PVP 为 0.2 g 时所得样品的光催化活性最高, 优于其他所有样品, 表明添加 PVP 可以优化板钛矿 TiO_2 的光催化性能, 大大提高其光催化活性。本实验中, PVP 的最佳用量为 0.2 g。综合 XRD 和 SEM 表征分析结果可知, 添加 PVP 后影响了板钛矿 TiO_2 的晶体生长和结晶度, 进而影响了其光催化活性。在同等光照条件下(紫外灯照射 120 min), 本次实验合成的最优样品对亚甲基蓝的光催化降解率高于课题组在之前工作中曾报道过的水热法合成的纺锤状结构板钛矿 TiO_2 (95%)和花形结构板钛矿 TiO_2 (86%) [21]。

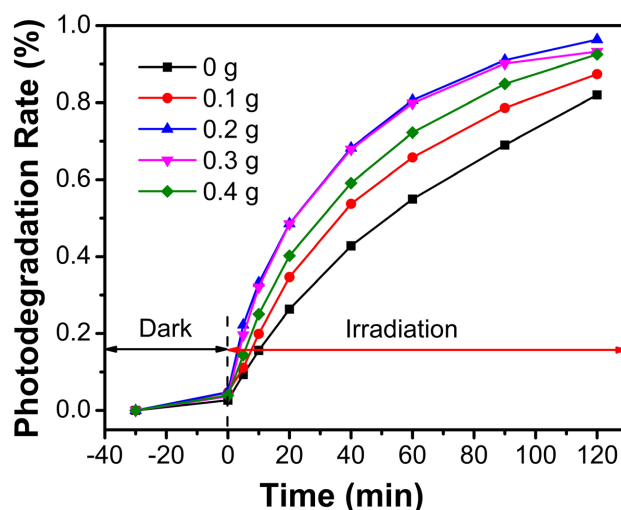


Figure 5. Photocatalytic degradation of MB under UV light irradiation

图 5. 亚甲基蓝的紫外光降解曲线图

4. 结论

本文采用 PVP 辅助水热法制备了板钛矿 TiO_2 。研究结果表明, 添加 PVP 基本不影响产物的物相结构和形貌, 未添加 PVP 和添加不同量 PVP 所得样品均为单一相板钛矿 TiO_2 纳米颗粒, 其平均颗粒尺寸约为 20~30 nm。PVP 在板钛矿 TiO_2 纳米颗粒形成过程中起到了稳定剂和分散剂作用。改变 PVP 用量, 所得样品的禁带宽度值基本不变, 约为 3.32~3.33 eV。光催化性能测试表明, PVP 的最佳用量为 0.2 g, 所得样品的平均颗粒尺寸最小(21.0 nm), 其对亚甲基蓝溶液的光催化降解效果最好, 在紫外灯照射 120 min 后, 对亚甲基蓝溶液的降解率高达 96.4%, 大大高于未添加 PVP 所得样品。

基金项目

中国民航大学大学生创新创业训练项目(IECAUC2021011)资助。

参考文献

- [1] Balaganapathia, T., Kaniamuthana, B., Vinoth, S., *et al.* (2017) Controlled Synthesis of Brookite and Combined Brookite with Rutile Phases of Titanium Di-Oxide and Its Characterization Studies. *Ceramics International*, **43**, 2438-2440. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.037>

- [2] Di Paola, A., Bellardita, M. and Palmisano, L. (2013) Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts*, **3**, 36-73. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>
- [3] Akira Yamakata, J.J. and Vequizo, M. (2019) Curious Behaviors of Photogenerated Electrons and Holes at the Defects on Anatase, Rutile, and Brookite TiO₂ Powders: A Review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **40**, 234-243. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.12.001>
- [4] Freyria, F.S., Blangetti, N., Esposito, S., et al. (2020) Effects of the Brookite Phase on the Properties of Different Nanostructured TiO₂ Phases Photocatalytically Active towards the Degradation of N-Phenylurea. *ChemistryOpen*, **9**, 903-912. <https://doi.org/10.1002/open.202000127>
- [5] Zhang X., Zhou, H., Hao, Y.N., et al. (2020) Polaron-Induced Deep Defect Levels in Brookite TiO₂: A Many-Body Green's Function Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 19024-19032. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04252>
- [6] Xu, J.L., Yang, W. and Chen, R. (2020) The Photovoltaic Performance of Highly Asymmetric Phthalocyanine-Sensitized Brookite-Based Solar Cells. *Optiks*, **200**, Article ID: 163413. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163413>
- [7] Guo, Q.Y., Wu, J.H., Yang, Y.Q., et al. (2020) Low-Temperature Processed Rare-Earth Doped Brookite TiO₂ Scaffold for UV Stable, Hysteresis-Free and High-Performance Perovskite Solar Cells. *Nano Energy*, **77**, Article ID: 105183. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105183>
- [8] Kitchamsetti, N., Kalubarme, R.S., Chikate, P.R., et al. (2019) An Investigation on the Effect of Li-Ion Cycling on the Vertically Aligned Brookite TiO₂ Nanostructure. *ChemistrySelect*, **4**, 6620-6626. <https://doi.org/10.1002/slct.201900395>
- [9] Wierzbička, E., Altomare, M., Wu, M., et al. (2021) Reduced Grey Brookite for Noble Metal Free Photocatalytic H₂ Evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 1168-1179. <https://doi.org/10.1039/D0TA09066B>
- [10] Zhao, W.X., Ma, S.Q., Zhou, J., et al. (2021) Direct Synthesis of Defective Ultrathin Brookite-Phase TiO₂ Nanosheets Showing Flexible Electronic Band States. *Chemical Communications*, **57**, 500-503. <https://doi.org/10.1039/D0CC07214A>
- [11] Wang, Y.J. and Li, Y.C. (2019) Template-Free Preparation and Photocatalytic and Photoluminescent Properties of Brookite TiO₂ Hollow Spheres. *Journal of Nanomaterials*, **2019**, Article ID: 3605976. <https://doi.org/10.1155/2019/3605976>
- [12] Hezam, M., Qaid, S.M. H., Bedja, I.M., et al. (2019) Synthesis of Pure Brookite Nanorods in a Nonaqueous Growth Environment. *Crystals*, **9**, Article No. 562. <https://doi.org/10.3390/cryst9110562>
- [13] Kasuya, K., Shahiduzzaman, M., Kobayashi, M., et al. (2021) Synthesis of Brookite-Type TiO₂ Nanoparticles by Emulsion-Assisted Hydrothermal Method Using Titanium Glycolate Complex. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **129**, 720-724. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.21127>
- [14] Shahiduzzaman, M., Kulkarni, A., Visal, S., et al. (2020) A Single-Phase Brookite TiO₂ Nanoparticle Bridge Enhances the Stability of Perovskite Solar Cells. *Sustainable Energy Fuels*, **4**, 2009-2017. <https://doi.org/10.1039/C9SE01133A>
- [15] Sanwaria, A.R., Gopal, R., Jain, J., et al. (2020) Highly Pure Brookite Phase of TiO₂ from Salicylaldehyde Modified Titanium (IV) Isopropoxide: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **30**, 1393-1403. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01314-w>
- [16] Liu, Z.H., Wang, L., Li, L., et al. (2020) Surfactant Effect on Controllable Phase Transformation and UV-Shielding Performance of Titanium Dioxide. *Materials Chemistry and Physics*, **240**, Article ID: 122079. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122079>
- [17] Koczur, K.M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, S., et al. (2015) Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Nanoparticle Synthesis. *Dalton Transactions*, **44**, 17883-17905. <https://doi.org/10.1039/C5DT02964C>
- [18] Chen, J.S., Liu, J., Qiao, S.Z., et al. (2011) Formation of Large 2D Nanosheets via PVP-Assisted Assembly of Anatase TiO₂ Nanosheets. *Chemical Communications*, **47**, 10443-10445. <https://doi.org/10.1039/c1cc13929k>
- [19] Seo, K., Sinha, K., Novitskaya, E., et al. (2018) Polyvinylpyrrolidone (PVP) Effects on Iron Oxide Nanoparticle Formation. *Materials Letters*, **215**, 203-206. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.107>
- [20] Tompsett, G.A., Bowmaker, G.A., Cooney, R.P., et al. (1995) The Raman Spectrum of Brookite, TiO₂ (Pbc, Z = 8). *Journal of Raman Spectroscopy*, **26**, 57-62. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250260110>
- [21] Zou, Y.L., Tan, X., Yua, T., et al. (2014) Synthesis and Photocatalytic Activity of Chrysanthemum-Like Brookite TiO₂ Nanostructures. *Materials Letters*, **132**, 182-185. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.078>