

Study on Photocatalytic Properties of Nd:Bi₄Ti₃O₁₂ Nanofiber Prepared by Electrospinning

Di Zhou^{1*}, Xiaohan Chen²

¹School of Physics and Information Engineering, Jiangnan University, Wuhan Hubei

²Faculty of Physics and Electronic Science, Hubei University, Wuhan Hubei

Email: zhdijhu@gmail.com

Received: May 6th, 2016; accepted: May 23rd, 2016; published: May 26th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

Abstract

BNdT nanofibers with uniform diameter and length continuity were fabricated through sol-gel electrospinning process. The effects of annealing temperature on the crystallization, morphology and phase of the products were investigated by using TG/DTA, XRD, SEM and TEM characterization. The results show that the annealed nanofibers are orthorhombic perovskite structured BNdT materials. The ferroelectric hysteresis loops of the samples BIT and BNdT indicated that a certain amount of Nd doping was conducive to enhance ferroelectric properties. Finally, the photocatalytic properties of BNdT nanofibers with different content of Nd ($x = 0, 0.25, 0.75, 1.5$) were observed by the degradation of RhB aqueous solution. The degradation reactive rate was accelerated with the increase of Nd content.

Keywords

Photocatalytic, Electrospinning, Perovskite, Neodymium Doped Bismuth Titanate

静电纺丝制备Nd:Bi₄Ti₃O₁₂纳米纤维及其光催化性能研究

周迪^{1*}, 陈晓菡²

*通讯作者。

¹江汉大学, 物理与信息工程学院, 湖北 武汉

²湖北大学, 物理与电子科学学院, 湖北 武汉

Email: zhdijhu@gmail.com

收稿日期: 2016年5月6日; 录用日期: 2016年5月23日; 发布日期: 2016年5月26日

摘要

本文采用溶胶-凝胶静电纺丝技术获得了直径均匀, 长度连续的正交钙钛矿结构BNdT纳米纤维。通过TG/DTA、XRD、SEM和TEM表征手段, 研究了退火温度对样品的结晶过程、晶体结构和纤维形貌的影响。通过对电滞回线的观察, 显示了BIT和BNdT纳米纤维的铁电性能。结果显示, 适量的Nd离子掺杂能有效改善BIT的铁电性能, 并对这一机理进行了分析。最后, 研究了不同Nd掺杂量的BNdT ($x = 0, 0.25, 0.75, 1.5$) 纳米纤维降解RhB的光催化性能。结果显示, 随着Nd掺杂量的增加, RhB的降解速率增大。

关键词

光催化, 静电纺丝, 钙钛矿, 掺钕钛酸铋

1. 引言

随着社会经济飞速发展, 环境污染和能源紧缺成了人们面临的两大难题, 通过光催化手段利用光能处理环境污染乃至能源转化技术引起了越来越多的重视。Aurivillius型化合物是一种含铋层状钙钛矿衍生结构化合物, 不同结构单元间形成的内建电场利于光生载流子分离, 有望实现优良的光催化性能[1] [2]。钛酸铋($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BIT)是 Aurivillius 型化合物的一种, 表现出较好的光催化活性[3]。研究表明, 这种材料的铁电极化主要来源于 A 位 Bi^{3+} 相对于 TiO_6 八面体链沿 a 轴和 b 轴方向的位移[3] [4]。然而铁电体氧化物一般为三元或三元以上的化合物, 其一维纳米结构的合成相对比较复杂, 尤其是结构复杂的稀土掺杂铋层状钙钛矿铁电体一维纳米结构的光催化性能的研究并不多见。目前, 南京大学 Cai 及湘潭大学 Wang 等人均报道了 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNdT) 纳米管的溶胶凝胶氧化铝模板法合成, 并研究了纳米管的光学及铁电性能[4] [5]; Tang 等人采用静电纺丝法制备了 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米纤维, 并用 PFM 技术研究了单根纳米纤维的极化翻转性能[6]; Liao 等人采用静电纺丝法制备了 BNdT 纳米纤维[7]; 此外, Zhou 和 Hu 等人采用溶胶-凝胶模版法和水热法分别合成了 BNdT 纳米管阵列和单晶纳米片, 并表征了其铁电电压电性能[8] [9]。

在本章中, 我们采用溶胶-凝胶法结合静电纺丝技术制备了 BNdT 纳米纤维, 研究了退火温度对 BNdT 纳米纤维的形貌和晶体结构的影响, 利用铁电参数测试仪表征了掺杂前后 BIT 纳米纤维的电滞回线, 研究了 Nd 掺杂处理对其铁电性能的影响。最后通过对罗丹明 B (RhB) 的降解实验, 研究了不同 Nd 掺杂量 BNdT 的光催化性能。

2. 实验

2.1. 光催化剂的制备

按照化学计量比称取所需硝酸铋和硝酸钕, 在室温下将两者溶于适量乙二醇甲醚, 磁力搅拌直到完全溶解获得浅紫色透明溶液 A。按化学计量比称取一定量的钛酸四丁酯, 溶解于无水乙醇中, 然后在持

续搅拌的情况下加入适量乙酰丙酮作稳定剂, 得到浅黄色透明溶液 B。最后将 A、B 两溶液完全混合并剧烈搅拌至均匀, 即得到浅黄色透明 BNdT 前驱体溶液。称取一定量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分子量 130 万)溶于 10 mL 无水乙醇中, 室温下搅拌 12 h 获得粘稠的无色透明液体 C。量取 1 mL BNdT 前驱体溶液加入到等量溶液 C 中, 室温下搅拌 12 h 获得 BNdT/PVP 电纺液。

采用远场静电纺丝装备, 在特定的电压、间距和推进速度下制备复合纳米纤维, 待电纺液注入完毕后取下接收板上的样品于 80°C 干燥 5 h 并在 450°C 并保温 1 h 进行排胶, 再于 500°C~750°C 保温 30 min 时间后, 自然冷却至室温, 将样品取出即为 BNdT 纳米纤维。

2.2. 样品表征及光催化降解实验

采用热重 - 差热(TG-DTA)分析仪表征复合样品 BNdT/PVP 的热处理温度及 BNdT 的晶化过程; 采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance, $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 0.154$ nm)表征产物物相; 扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)表征产物的表面形貌; 透射电子显微镜和高分辨透射电子显微镜(TEM 和 HRTEM, FEI Tecnai G2 型, 加速电压 200 KV, 附带有 X 射线能量散射谱 EDS 和选区电子衍射 SAED 分析)表征产物的微观结构及元素成分; 采用铁电参数测试仪(国产 ZT-I 型)表征纤维薄膜的铁电性能。

光催化降解实验在自制恒温反应容器中进行。取 500 ml RhB 的水溶液(1×10^{-5} M), 同时加入一定量的 BNdT 粉末催化剂(浓度控制在 10 mg/L), 在暗室环境中持续搅拌 30 min 以达到固体粉末与有机染料分子之间的吸附 - 脱附平衡。以波长 365 nm 的紫外灯为辐射光源进行光催化降解实验, 每隔 30 min 抽取 5 ml 清液在最大吸收波长 554 nm 处检测其吸光度, 按照 $D = C/C_0$ 计算催化剂对 RhB 的降解率。式中: D 为降解率, C_0 及 C 分别表示光照前后 RhB 的吸光度值。

3. 实验结果与讨论

图 1 为 BNdT/PVP 复合纤维样品的热重 - 差热(TG-DTA)分析结果(升温速率 10°C/min)。TG-DTA 结果表明, BNdT/PVP 复合纤维的分解反应和 BNdT 纤维的形成过程大致可以分为四个阶段: 第一个阶段大约在室温~200°C 之间, 为吸热过程, 微小的失重对应于复合纤维中少量的结晶水以及有机溶剂的挥发。第二个阶段发生在 200°C~400°C 之间, 失重较大约为 20%, DTA 曲线上对应两个明显的放热峰, 这一过程主要是复合纤维中高分子聚合物 PVP 以及硝酸盐等无机金属盐的分解和燃烧[10]。第三个阶段大约在 400°C~500°C 之间, 该阶段持续放热但失重较少, 应该对应于钛酸盐氧化物的结晶形成过程。第四阶段, 500°C~630°C 之间, 有两个微小的放热峰, 对应于由烧绿石相钛酸盐向钙钛矿相 BNdT 转变的晶化过程。650°C 以后重量保持不变, 意味着此温度后钙钛矿相 BNdT 多晶产物的形成。

图 2 为 BNdT/PVP 复合纤维在 500°C~750°C 温度下热处理后的 XRD 谱图。当热处理温度为 500°C 时, 衍射角在 $2\theta = 15^\circ, 30^\circ, 50^\circ$ 及 60° 附近有较为明显的特征峰出现, 但此时的衍射峰半峰宽大且峰强弱, 说明 BNdT 的晶化尚不完全[11]。当热处理温度为 600°C~650°C 时, 出现尖锐而明显的衍射峰, 说明此温度下样品得到进一步晶化。经仔细辨认后, 其衍射峰分别对应于正交相 $\text{Bi}_{3.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS No. 36-1486)和立方相 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (JCPDS No. 32-0118, 以 \blacklozenge 所标示) [12], 退火温度升高至 700°C 及以上时, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的衍射峰完全消失。值得注意的是, 750°C 退火样品与 700°C 相比较, (00 l)衍射峰相对强度较大, 说明在较高温度退火时, BNdT 呈(00 l)取向趋势, 这一结论与 BNdT 薄膜研究一致[13]。Kojima 等人利用双辊甩带法制备了钛酸铋非晶样品, 并利用 DTA 和 X-ray 衍射对其晶化行为进行了研究, 结果表明钛酸铋非晶样品的晶化过程为二步晶化, 晶化开始温度为 537°C, 初始的结晶相为亚稳的 3D 结构的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, 在 830°C 形成最终的稳定 2D 层状结构的钛酸铋($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) [12]。不同的是, 在本实验中由于 Nd 的加入使得相变温度比 Kojima 所报道的有所降低。

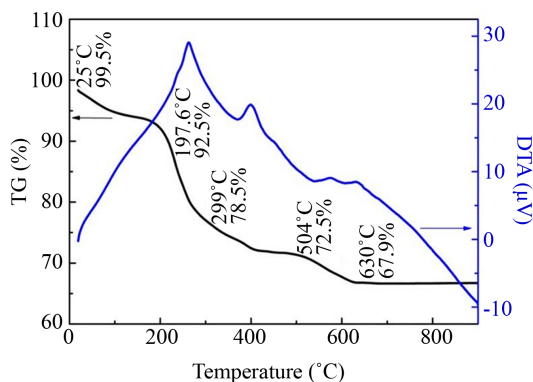


Figure 1. TG-DTA curves of BNdT/PVP compound nanofibers

图 1. BNdT/PVP 复合纤维的 TG-DTA 曲线

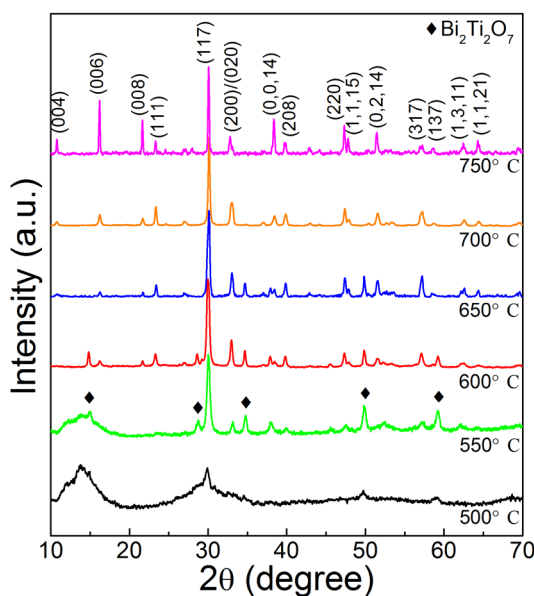


Figure 2. XRD patterns of BNdT nanofibers prepared at different annealing temperatures

图 2. BNdT/PVP 复合纤维在不同温度下退火后的 XRD 谱图

图 3 为电纺产物未经烧结处理以及在 550°C~750°C 退火后的 SEM 图片。由图可见，所有样品均为长直纤维状形貌，未经退火处理的纤维表面非常光滑，虽然纤维的排列是杂乱无序的，但无融化粘连现象出现，分散性很好。纤维长度可达数十微米，直径分布均匀，约为 300 nm (如插图所示)。经过 550°C 退火后，可以看到产物晶粒较小且结晶性较差，纤维表面较光滑。随着退火温度的逐渐升高，晶粒长大、结晶性增强。当退火温度升至 700°C 以上时，产物仍维持一维连续纤维结构，但表面明显粗糙，有大量孔洞产生，观察发现纤维由大量片状及片状团聚物的颗粒堆叠而成，颗粒平均尺度约为 100~200 nm。由 SEM 图片观察可见，在相同前驱体浓度和电纺液黏度的条件下，退火温度对产物的形貌有很大影响，选择适当的退火温度是获得形貌均一的一维无机纳米纤维的关键[14]。

图 4 为 700°C 退火后获得样品的 TEM 照片及其 EDS 元素分析谱。从图中可以看出，BNdT 纳米纤维轮廓清晰，直径约为 250 nm。从高倍放大图片可以清晰看到，BNdT 纳米纤维由大量片状纳米晶无规则

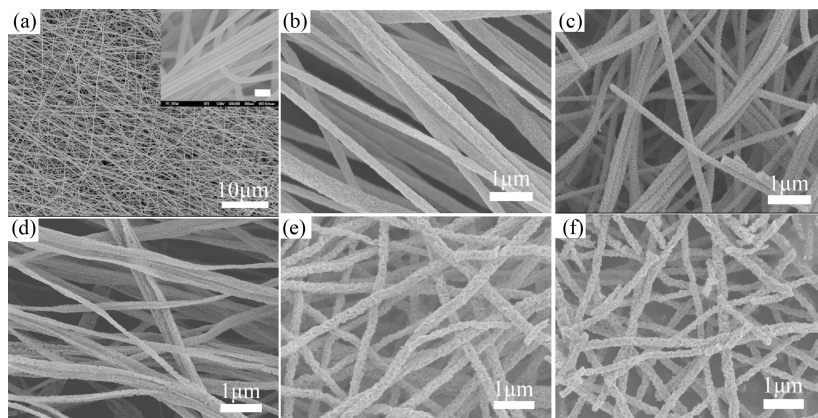


Figure 3. SEM images of BNdT nanofibers annealed at different temperatures: (a) Without anneal, (b) 550°C, (c) 600°C, (d) 650°C, (e) 700°C, (f) 750°C (inset bar is 500 nm)

图 3. SBNdT 纳米纤维在不同退火温度前后的 SEM 图片: (a) 未退火, (b) 550°C, (c) 600°C, (d) 650°C, (e) 700°C, (f) 750°C (插图标尺为 500 nm)

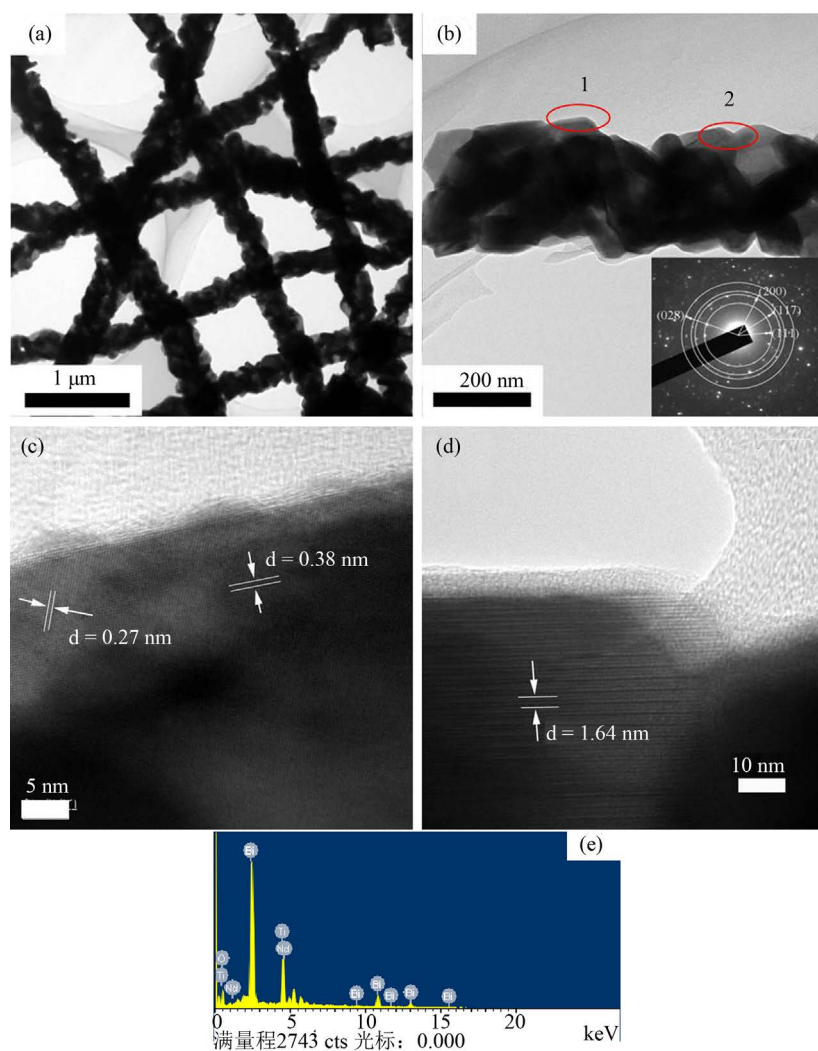


Figure 4. TEM images of BNdT nanofibers

图 4. BNdT 纳米纤维的 TEM 图片

团聚堆叠而成, 纳米晶的平均直径约为 100~150 nm, 这一形貌和尺寸与 SEM 表征结果基本一致。图 4(c) 和 4(d) 分别为图 4(b) 中区域 1 和区域 2 (红色圆圈所示) 所对应的 BNdT 纳米片的 HRTEM 照片。区域 1 的 HRTEM 照片中, 可观察到两组一维晶格条纹, 间距分别为 0.27 nm 和 0.38 nm, 分别对应 BNdT 的 (020)/(200) 和 (111) 晶面间距。区域 2 的 HRTEM 照片中, 晶格条纹间距为 1.64 nm, 与 (002) 晶面间距一致。利用 EDS 能谱仪测定了纳米纤维的元素组分, 由图 4(e) 可见, 产物中含有 Ti、Bi 和 Nd 元素。通过各散射峰面积可计算得到相应元素的原子百分比, 其中 Ti、Bi 和 Nd 所占比例约为 3:3.15:0.89。

图 5(a) 为 BNdT 与 BIT 电纺样品同在 700°C 下退火 30 min 的 XRD 图谱。由图以看到, 两组衍射峰分别与标准卡 JCPDS No. 36-1486 和 JCPDS No. 35-0795 对应, 说明两样品均已形成正交钙钛矿结构, 且无其他杂相存在。在 BNdT 样品的衍射谱中没有发现其他的钨氧化物或是含有 Bi-Nd 或 Ti-Nd 的化合物, 这一结果表明 Nd 离子的加入并没有形成新相或是与内部晶粒分离, 而是进入了钙钛矿晶格之中。在 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的 XRD 图谱中, 诸如 (200) 与 (020)、(137) 与 (317) 等面的衍射峰之间有着明显的间距, 标志着其结构的正交对称性, 如图 5(b)、图 5(c) 所示。而随着 Nd^{3+} 对 Bi^{3+} 离子的置换, 这些分裂的峰逐渐趋于合并, 意味着 BNdT 的结构由正交向着四方转变的趋势 [15] [16]。经过计算, BNdT 及 BIT 的晶胞参数如表 1 所示。

为了表征 BNdT 和 BIT 纳米纤维的铁电性能, 我们在 Pt/SiO₂/Si 衬底上进行长时间的电纺形成一层由纤维组成的纤维膜, 经过 700°C 退火处理后, 在纤维膜的上表面分别涂上较小面积的银浆作为顶电极, 将上下电极分别与铁电参数测试仪的两根探针相连, 然后加载测试电压。图 6(a) 为在 2~15 V 的偏置电压下获得的电滞回线, 这种鼓包状的电滞回线表明 BNdT 纤维膜存在较大的漏电流。很大原因是因为实验所制备的 BNdT 纤维膜是由大量纤维无序交错堆积而成, 纤维之间存在大量间隙, 导致 BNdT 纤维薄膜存在一定的漏电性。虽然 BNdT 纤维膜漏电严重, 但从图中可以看出, 随着外加电压由 2 V 增大到 15 V, 剩余极化强度 (P_r) 不断增大, 表明 BNdT 纳米纤维具有铁电性, 只是其铁电性能的大小需要进一步的实验来确定。图 6(b) 给出了相同条件下获得的 BNdT 和 BIT 纳米纤维膜的电滞回线。可以看出, 当外加电压为 15 V 时, BNdT 和 BIT 纤维都表现出较好的饱和电滞回线, 且 BNdT 纤维膜具有较大的剩余极化强度和较小的矫顽电压。一般认为, Nd 的掺杂对 BIT 的 $2P_r$ 的影响可以理解为如下两个方面的竞争结果: 一方面, Bi 在高温退火过程中易挥发损失, 相比类钙钛矿层而言, BIT 中 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中的 Bi 具有更好的化学稳定性 [17]。因此, Bi 的挥发不可避免在类钙钛矿层中引入氧空位, 氧空位的聚集会对铁电畴的翻转产生强烈的钉扎效应 [18] [19]。而作者前期的研究工作表明 [8], 少量较稳定的 Nd 掺杂取代 BIT 中易挥发的 Bi, 在不改变材料基本晶体结构的前提下, 可以有效控制材料中氧空位的浓度, 减弱由于氧空位的聚集引起的对铁电畴的钉扎作用, 从而提高材料的 $2P_r$ 。但另一方面, Nd 的掺杂会使 BIT 的晶格畸变程度降低, A 位 Bi^{3+} 相对于 TiO_6 八面体链的位移逐渐减小, 这会导致 BIT 的 $2P_r$ 的下降。更重要的是, Nd 的掺杂量超过某一临界值时, 类钙钛矿层对 Nd^{3+} 的接受能力逐渐趋于饱和, 更多的 Nd^{3+} 进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层, 一部分取代其中的 Bi^{3+} , 另一部分以间隙原子的形式分布在 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中, 致使后者结构发生变化, 材料的结构的无序度开始增大, 从而削弱 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的绝缘层和空间电荷层的作用, 这也会降低材料的 $2P_r$ [20]。

图 7 为不同 Nd 掺杂量的 BNdT ($x = 0, 0.25, 0.75, 1.5$) 纳米纤维的光催化降解 RhB 的浓度 - 时间曲线及反应速率拟合曲线。可以看出, BIT 本身具有一定的光催化性能, 随着掺杂量的增加, RhB 的降解速率增大。这主要是因为 Nd^{3+} 部分取代了 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 中的 Bi^{3+} , 并且 Nd^{3+} 的离子半径要比 Bi^{3+} 的半径小, Nd 的引入会减小 BNdT 的晶粒度。另一方面, 对钙钛矿型 ABO_3 结构的 A 位进行置换, 有利于氧空位的形成。后者的形成将会影响到催化剂的光催化活性 [21] [22]。Nd³⁺ 的引入引起了晶格中氧空位的变化以及氧

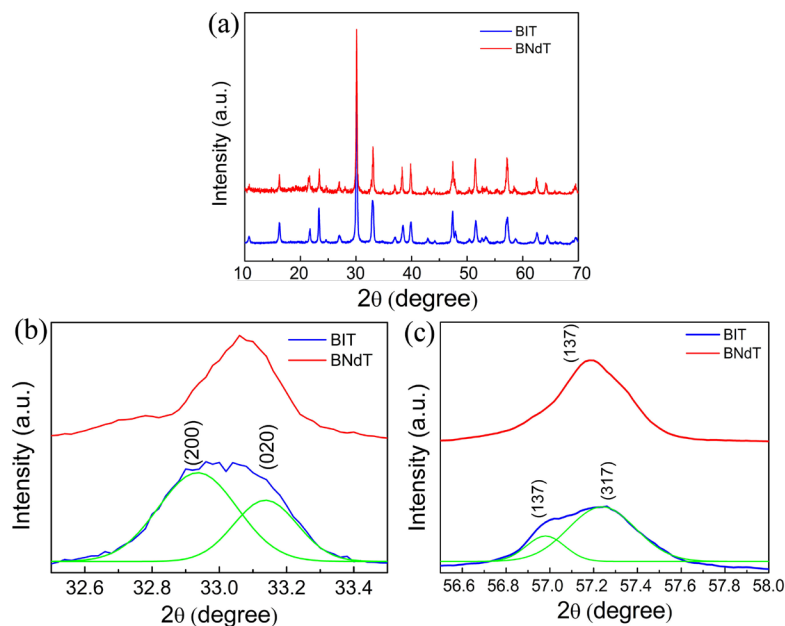


Figure 5. XRD patterns of BIT and BNdT nanofibers

图 5. BIT 及 BNdT 电纺纳米纤维的 XRD 图谱

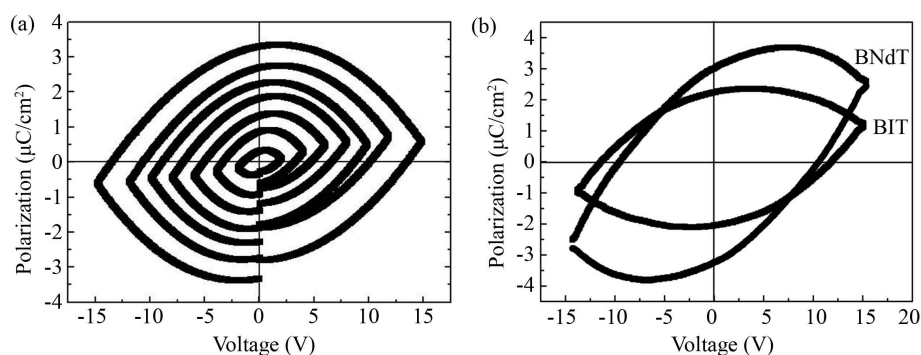


Figure 6. (a) Ferroelectric hysteresis loop of BNdT nanofibers under 2 - 15 V bias voltage; (b) Ferroelectric hysteresis loops of BIT and BNdT nanofibers films

图 6. (a) 2~15 V 偏置电压下 BNdT 纳米纤维薄膜的电滞回线; (b) BIT 和 BNdT 纳米纤维的电滞回线

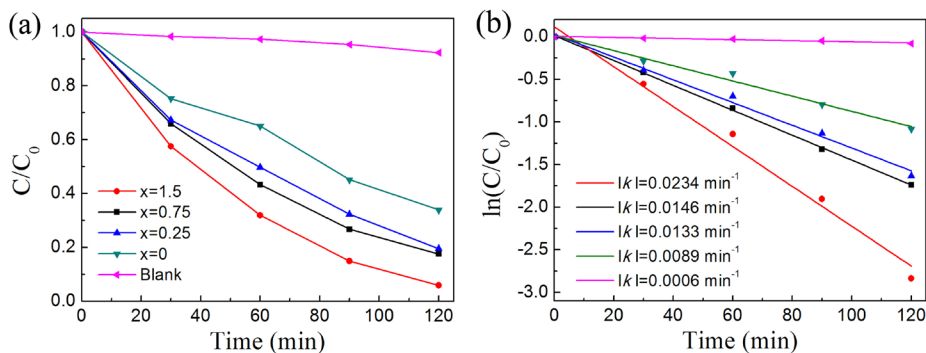


Figure 7. (a) Photocatalytic degradation curve of BNdT nanofiber; (b) Fitting curve of degradation rate

图 7. (a) BNdT ($x = 0, 0.25, 0.75, 1.5$) 纳米纤维的光催化降解曲线; (b) 降解速率拟合曲线

Table 1. Crystal lattice parameters of BNdT and BIT nanofibers
表 1. BNdT 及 BIT 的晶胞参数

	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	<i>V</i> (nm ³)
BNdT	0.5432	0.5423	3.2912	0.9695
BIT	0.5441	0.5405	3.2769	0.9636

空位的不稳定性, 从而对钛酸铋纳米粉体的光催化性能产生了影响。并且, 钙钛矿型复合化合物的光催化活性与 A 位离子的性质和置换位置也有关系。光催化降解 RhB 符合一级动力学方程可表示为:

$$\ln(C/C_0) = k \cdot t$$

其中, C_0 和 C 分别为模拟污染物 RhB 溶液的初始浓度和 t 时刻的浓度, t 为光催化降解时间, k 为光催化降解过程的反应速率常数。通过计算 $\ln(C/C_0)$ 并对时间 t 做线性拟合, 即可以得出不同产物光催化降解的一级动力学曲线和整个过程的反应速率常数 k (如图 7(b)所示)。当 Nd 掺杂量为 1.5 时, 光催化降解速率最快, 动力学反应速率为 0.0234 min^{-1} 。

4. 小结

采用溶胶-凝胶静电纺丝技术获得了直径均匀, 长度连续的 BNdT 纳米纤维。通过 TG/DTA、XRD、SEM 和 TEM 表征手段, 研究了退火温度对样品的结晶过程、晶体结构和纤维形貌的影响。随着退火温度增加, 纤维的结晶性逐渐增强, 晶粒尺寸逐渐增大, 在 700°C 及以上温度热处理 30 min 后, 可获得正交钙钛矿结构的 BNdT 纳米纤维, 直径分布约为 200~300 nm。通过对电滞回线的观察, 揭示了 BIT 和 BNdT 纳米纤维的铁电性能。结果显示, A 位稀土离子掺杂能改善 BIT 的铁电性能, 并对这一机理进行了分析。最后, 研究了不同 Nd 掺杂量的 BNdT ($x = 0, 0.25, 0.75, 1.5$) 降解 RhB 的光催化性能。结果显示, 随着 Nd 掺杂量的增加, RhB 的降解速率增大, 并对此结果进行了分析。

致 谢

感谢国家自然科学基金项目资助, 项目编号: 51502114。

参考文献 (References)

- [1] 林雪, 吕鹏, 关丰庆, 李海波, 李洪吉, 蔡杰, 邹阳. Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂纳米线的可见光催化性能[J]. 物理化学学报, 2012, 28(8): 1978-1984.
- [2] 汪慧, 鲍钰文. Ba_{1-x}Sr_xTiO₃纳米粉体的水热法制备及其在光催化降解染料中的应用[J]. 材料科学, 2015, 5(1): 15-20.
- [3] Park, B.H., Kang, B.S., Bu, S.D., Noh, T.W., Lee, J. and Jo, W. (1999) Lanthanum-Substituted Bismuth Titanate for Use in Non-Volatile Memories. *Nature*, **401**, 682-684. <http://dx.doi.org/10.1038/44352>
- [4] Cai, W., Lu, X.M., Li, D., Bo, H.F., Peng, R.W., Wu, X.B., Liu, Y.F. and Zhu, J.S. (2009) Optical Properties of Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ Nanostructures. *Applied Physics Letters*, **94**, 092906. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3095666>
- [5] Wang, F., Wang, J.B., Zhong, X.L., Li, B. and Zhou, Y.C. (2009) Synthesis and Characterization of Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ Nanotube Arrays. *Journal of Crystal Growth*, **311**, 4495-4498. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.08.019>
- [6] Tang, M., Shu, W., Yang, F., Zhang, J., Dong, G.J. and Hou, J.W. (2009) The Fabrication of La-Substituted Bismuth Titanate Nanofibers by Electrospinning. *Nanotechnology*, **20**, 385602. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/38/385602>
- [7] Liao, M., Zhong, X.L., Wang, J.B., Xie, S.H. and Zhou, Y.C. (2010) Structure and Electrical Properties of Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ Nanofibers Synthesized by Electrospinning and Sol-Gel Method. *Applied Physics Letters*, **96**, Article ID: 012904. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3276688>
- [8] Zhou, D., Gu, H.S., Hu, Y.M., Qian, Z.L., Hu, Z.L., Yang, K., Zhou, Y.N., Wang, Z., Wang, Y., Guan, J.G. and Chen,

- W.P. (2010) Raman Scattering, Electronic, and Ferroelectric Properties of Nd Modified $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Nanotube Arrays. *Journal of Applied Physics*, **107**, 094105-1-094105-6. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3407563>
- [9] Qi, H.Y., Liu, Y., Xiao, M., Wang, H.X., Wang, S.F., Luo, H.F. and Huang, L. (2015) Photocatalytic Activity of Hydrothermally-Synthesized Single-Crystalline $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Nanoplates. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **26**, 2514-2519. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-015-2715-y>
- [10] Gu, H.S., Bao, D.H., Wang, S.M., Gao, D.F., Kuang, A.X. and Li, X.J. (1996) Synthesis and Optical Properties of Highly *c*-Axis Oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films by Sol-Gel Processing. *Thin Solid Films*, **283**, 81-83. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(96\)08764-0](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(96)08764-0)
- [11] Joshi, P.C. and Desu, S.B. (1996) Structural and Electrical Characteristics of Rapid Thermally Processed Ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Prepared by Metalorganic Solution Deposition Technique. *Journal of Applied Physics*, **80**, 2349-2351. <http://dx.doi.org/10.1063/1.363069>
- [12] Kojima, S., Imaizumi, R., Hamazaki, S. and Takashige, M. (1994) Raman Scattering Study of Bismuth Layer-Structure Ferroelectrics. *Japanese Journal of Applied Physics*, **33**, 5559-5564. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.33.5559>
- [13] Lu, X.F., Zhang, D.L., Zhao, Q.D., Wang, C., Zhang, W.J. and Wei, Y. (2006) Large-Scale Synthesis of Necklace-Like Single-Crystalline PbTiO_3 Nanowires. *Macromolecular Rapid Communications*, **27**, 76-80. <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200500602>
- [14] Kim, J.K., Kim, S.S. and Kim, J. (2003) Low Crystallization Temperature and Unusual Switching Properties of Ferroelectric Nb-Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Prepared by Rapid Thermal Annealing. *Journal of Materials Research*, **18**, 1884-1888. <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2003.0263>
- [15] Simões, A.Z., Riccardi, C.S., Quinelato, C., Ries, A., Longo, E. and Varela, J.A. (2004) The Influence of Crystallization Route on the Properties of Lanthanum-Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Prepared from Polymeric Precursors. *Materials Science and Engineering B*, **113**, 207-214. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(04\)00409-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(04)00409-X)
- [16] Lahoz, F., Martin, I.R., Rodríguez-Mendoza, U.R., Iparraguirre, I., Azkargorta, J., Mendioroz, A., Balda, R., Fernández, J. and Lavín, V. (2005) Rare Earths in Nanocrystalline Glass-Ceramics. *Optical Materials*, **27**, 1762. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.047>
- [17] Chen, M., Liu, Z.L., Wang, Y. and Yao, K.L. (2005) Ferroelectric Properties of Sm-Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films. *Physica Status Solidi (A)*, **202(6)**, 1166-1171. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200420016>
- [18] Hu, Z.L., Wang, Y., Dai, J.Y., Zhou, D., Hu, Y.M., Gu, H.S. and Baba-Kishi, K. (2011) Enhanced Multiferroic Properties of La-Doped BiFeO_3 Nanotubes Fabricated through Anodic Alumina Template Method. *Journal of Advanced Dielectrics*, **1**, 325-330. <http://dx.doi.org/10.1142/S2010135X11000410>
- [19] Wang, Z., Suryavanshi, A.P. and Yu, M.F. (2006) Ferroelectric and Piezoelectric Behaviors of Individual Single Crystalline BaTiO_3 Nanowire under Direct Axial Electric Biasing. *Applied Physics Letters*, **89**, 082903. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2338015>
- [20] Takashi, G. and Noguchi, Y. (2005) Effects of Nd Substitution on the Polarization Properties and Electronic Structures of Bismuth Titanate Single Crystals. *Materials Research Bulletin*, **40**, 1044. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.02.025>
- [21] Huang, Y.C., Li, H.B., Balogun, M.S., Liu, W.Y., Tong, Y.X., Lu, X.H. and Ji, H.B. (2014) Oxygen Vacancy Induced Bismuth Oxyiodide with Remarkably Increased Visible-Light Absorption and Superior Photocatalytic Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 22920-22927. <http://dx.doi.org/10.1021/am507641k>
- [22] Tan, H., Zhao, Z., Zhu, W.B., Coker, E.N., Li, B., Zheng, M., Yu, W., Fan, H. and Sun, Z. (2014) Oxygen Vacancy Enhanced Photocatalytic Activity of Perovskite SrTiO_3 . *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 19184-19190. <http://dx.doi.org/10.1021/am5051907>