

DOI: 10.13475/j.fzxb.20171204106

银/二氧化钛可见光催化自清洁织物的 制备及其性能

田圣男¹, 赵健^{1,2}, 陈玲玲¹, 吕仪¹, 孙楠楠¹, 王瑞雪¹, 肖长发²

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387;

2. 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

摘要 为制备基于可见光光催化降解机制的自清洁织物,以吡咯(Py)为单体,以硝酸银为银源,通过化学氧化聚合在商业化的纳米二氧化钛(TiO₂)表面形成聚吡咯掺杂银包覆层(PPy-Ag/TiO₂),然后高温焙烧去除PPy,获得可见光响应催化剂银/二氧化钛(Ag/TiO₂)。通过共分散溶液用浸渍涂覆法将其涂覆到聚丙烯腈(PAN)纤维上,经加捻、合股织成织物。借助扫描电子显微镜、红外光谱分析仪、热重分析仪、紫外-可见分光光度计等测试织物的结构和性能。结果表明:Ag/TiO₂粒子较均匀地负载到PAN纤维表面,其负载率约为3.17%;涂覆Ag/TiO₂的织物对亚甲基蓝、罗丹明B和红酒在可见光下具有良好的降解作用,表现出良好的自清洁效果;经多次洗涤后,该织物仍保持良好的光催化效果,具有良好的耐洗牢度。

关键词 自清洁织物; 银掺杂二氧化钛; 聚丙烯腈; 光催化; 可见光

中图分类号: TS 195.6 文献标志码: A

Preparation and properties of self-cleaning fabrics based on Ag/TiO₂ photocatalysis

TIAN Shengnan¹, ZHAO Jian^{1,2}, CHEN Lingling¹, LÜ Yi¹, SUN Nannan¹,
WANG Ruixue¹, XIAO Changfa²

(1. School of Textile Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract In order to prepare self-cleaning fabrics based on photocatalytic mechanism, Ag/TiO₂ visible light response photocatalyst were prepared by using pyrrole (Py) as monomer and silver nitrate as a silver source, performing chemical oxidation polymerization on the surface of commercial TiO₂ to form a silver-doped PPy-Ag/TiO₂, and high temperature calcining to remove PPy. The Ag/TiO₂ visible light response photocatalyst was coated on PAN fiber by co-dispersion and dip-coating, and fabrics were prepared by twisting and plying. The structure and properties of the fabrics were studied by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetry and ultraviolet-visible spectroscopy. The results show that Ag/TiO₂ particles are successfully deposited on the surface of PAN fiber with the load quantity about 3.17%. More importantly, Ag/TiO₂ coated PAN fabrics have good visible-light catalytic degradation to methylene blue, Rhodamine B and red wine under visible light, respectively. Ag/TiO₂ coated PAN fabric show a significant self-cleaning effect. After washing for multiple times, the Ag/TiO₂ coated PAN fabrics still maintain good self-cleaning effect, showing good washing fastness and durability.

Keywords self-cleaning fabric; silver doped titanium dioxide; polyacrylonitrile; photocatalysis; visible light

收稿日期: 2017-12-20 修回日期: 2018-08-06

基金项目: 天津市自然科学基金项目(17JQNJC02700); 国家海洋局产业链协同创新类重大项目(BHSF2017-01); 天津市大学生创新创业训练计划项目(201610058074)

第一作者简介: 田圣男(1996—),女。主要研究方向为自清洁功能织物。

通信作者: 赵健, E-mail: zhaojiantjpu@163.com。

随着人们生活水平的提高,功能纺织品越来越受到重视。日常生活中,纺织品在使用中的沾污、洗涤不仅影响织物的外观和使用性能,而且产生大量洗涤废水会污染环境。自清洁纺织品可在一定程度上解决这个问题。常见的自清洁表面可通过以下途径实现:织物表面类荷叶效应的微纳米结构的构建;具有低表面能的含氟有机硅类自清洁织物;光催化自清洁织物。

近年来,关于类荷叶效应结构的研究较多,但大都是在金属、硅片、玻璃等硬质基材上构建,在织物等柔性基体上创造自清洁表面存在一定难度^[1-3]。含氟有机硅类通过长时间的水解,在织物表面涂覆来实现,但由于其本身比表面能极低,与织物结合存在一定难度^[4-6]。关于光催化作用的自清洁织物已有不少报道:Yuranova 等^[7]将纳米二氧化钛/二氧化硅($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)经传统的浸、压工艺涂覆到棉织物表面发现,其在紫外光辐照下能使红酒、咖啡和有色染料褪色,可有效移除棉织物上的污渍,但是表面的纳米颗粒较易脱落;Bozzi 等^[8]采用浸渍的方法将纳米 TiO_2 负载到经等离子体处理的羊毛/聚酰胺/聚酯混纺织物上,考察了该织物的自清洁效果,获得的自清洁织物具有较好的固载牢度。然而由于 TiO_2 对可见光吸收效率较低,仅受紫外光(波长 $<365\text{ nm}$)激发产生光催化效果,而太阳光中的紫外光含量低于 4%,极大地限制了其光催化作用;再者,紫外光对于织物本身的损害也是不可忽视的。Zhao 等^[9-10]采用耐光性较强的聚丙烯腈纤维作为基体,通过浸渍的方法将纳米 TiO_2 负载到纤维表面,获得了纤维光催化剂。

研究发现,对纳米 TiO_2 光催化粒子进行贵金属($\text{Ag}^{[11]}$ 、 $\text{Au}^{[12]}$ 、 $\text{Pt}^{[13]}$ 和 $\text{Pd}^{[14]}$ 等)掺杂可提高其在可见光区的光催化活性。掺杂方式通常包括前驱体掺杂和纳米粒子表面掺杂 2 种。前者获得的产品晶型受制备过程影响较大,性能不太稳定;后者基于商业化纳米 TiO_2 进行掺杂,成本较低,然而,在纳米尺度的 TiO_2 表面如何进行“掺杂手术”尚存在一定困难。此外,科研人员还发现,采用聚吡咯包覆光催化纳米粒子可有效缓解纳米颗粒的团聚现象,并提高纳米颗粒对可见光的响应性^[11,15]。

为获得在可见光下可有效降解污渍的自清洁织物,本文拟在化学氧化聚合合成聚吡咯的过程中,掺杂银(以硝酸银为银源)生成聚吡咯掺杂银包覆二氧化钛(PPy-Ag/TiO_2),然后经高温焙烧去除 PPy 实现纳米 TiO_2 粒子表面掺杂,获得可见光响应催化剂 Ag/TiO_2 ,其后,用共分散溶液-浸渍涂覆法^[10]将 Ag/TiO_2 负载到 PAN 纤维上,经加捻、合股在小样

机上织制成织物。研究所得织物在可见光辐照下对染料、红酒斑等污渍的降解效果以及耐洗牢度。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚丙烯腈(PAN)长丝,16.7 tex(60 f),常熟市翔鹰特纤有限公司;吡咯单体,分析纯,避光保存,上海科丰实业有限公司;纳米二氧化钛,分析纯,德国赛公司;九水硝酸铁,分析纯,天津市光复精细化工研究所;硝酸银、溴化钠、乙醇,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;二甲基亚砷,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;Ville de la pluie 干红葡萄酒,酒精含量为 12%,上海旻彤商贸有限公司;罗丹明 B、亚甲基蓝,百灵威科技有限公司;1993 ECE 标准洗涤剂,苏州瑞标检测仪器有限公司。

1.2 Ag/TiO_2 光催化剂的制备

将一定量的吡咯单体和 150 mL 蒸馏水置于避光(锡纸包覆)烧杯中,磁力搅拌 1 h 后,依次加入 1.5 g 二氧化钛和 1.5 g 硝酸银,形成溶液 I。将 20.20 g 九水硝酸铁、0.97 g 溴化钠溶于 83 mL 蒸馏水中,形成溶液 II。将溶液 II 逐滴滴加到溶液 I 中,于 75 °C 搅拌反应 3 h,在滴加过程中可观察到溶液由白色变至墨绿色,最后变为黑色,关闭搅拌器,然后将产物离心、沉淀,用去离子水和酒精交替洗涤若干次,直至上清液由原来的浅绿色变为无色。将所得沉淀放入真空烘箱中,在 60 °C 下干燥 12 h,最后经研磨得到 PPy-Ag/ TiO_2 黑色粉末样品。最后,将 PPy-Ag/ TiO_2 置于 KXF1100-II 型马弗炉(天津天有利科技有限公司)中于 450 °C 焙烧 2 h,获得可见光响应催化剂 Ag/TiO_2 。

1.3 织物的制备

将 Ag/TiO_2 分散于二甲基亚砷与乙醇(二者体积比为 80:20)的混合溶剂中,超声 1 h,使粒子均匀分散。利用实验室自制的纤维涂覆装置,将纤维以 0.5 m/min 的速度(该速度可使 Ag/TiO_2 粒子均匀、充分地涂覆到 PAN 纤维上^[10])牵引-浸渍通过上述溶液,然后经凝固浴固化卷绕得到涂覆 Ag/TiO_2 的 PAN 纤维(Ag/TiO_2 -coated PAN)。图 1 示出涂覆过程示意图。

对涂覆有 Ag/TiO_2 的 PAN 纤维进行加捻、并捻合股,提高长丝的强力和耐磨性以满足小样机织造要求。在 DSTw-01 型数字式小样并捻联合机(天津市嘉诚机电设备有限公司)上,分别对涂覆 Ag/TiO_2 的 PAN 纤维和未涂覆 Ag/TiO_2 的 PAN 纤维以相同

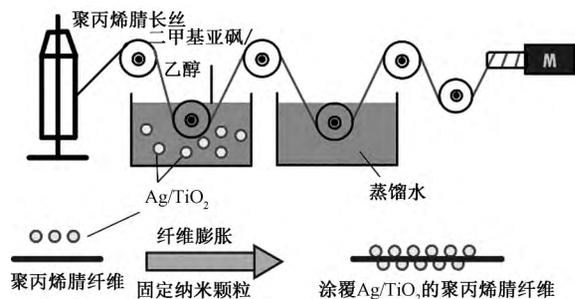


图 1 涂覆过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparing Ag/TiO₂-coated PAN fiber

的加捻参数(钢丝圈号数选用 20.2,捻度为 15 捻/(10 cm) Z 捻)进行加捻,然后以相同的合股参数(钢丝圈号数选用 30.8,捻度为 20 捻/(10 cm) S 捻)分别进行合股,得到股线 1 和股线 2。再以相同的织造参数(上机经密 P_j 为 300 根/(10 cm),箱号为 75,每箱穿入数为 4 根,幅宽为 10 cm,组织为平纹)分别在 DWL5016 型半自动小样织机(天津市嘉诚机电设备有限公司)上进行织造,得到织物 1(涂覆 Ag/TiO₂ 的 PAN 织物)和织物 2(PAN 织物)。根据 GB/T 3820—1997《纺织品和纺织制品厚度的测定》,用 LFY-205 型织物厚度仪(山东省纺织科学研究院)测定织物的厚度。织物的基本参数如表 1 所示。

表 1 织物样本基本参数

Tab. 1 Basic parameters of fabric samples

织物编号	厚度/mm	织物密度/(根·(10 cm) ⁻¹)		面密度/(g·m ⁻²)
		经	纬	
织物 1	0.429	300	115	146.8
织物 2	0.429	300	130	141.2

1.4 织物性能表征

表面形貌: 采用 S4800 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)观察 Ag/TiO₂ 粒子在涂覆 Ag/TiO₂ 纤维表面的分布情况。

热稳定性: 用 SDTQ600 型热重分析仪(美国 TA 公司)分析涂覆 Ag/TiO₂ 前后 PAN 织物的热稳定性,升温速率为 10 °C/min,测试温度范围为 25 ~ 800 °C。

化学结构: 采用溴化钾压片法,用 Nicolet iS50 型红外光谱分析仪(美国 Thermo Scientific 公司)对涂覆 Ag/TiO₂ 前后的 PAN 织物进行测试,分析其化学结构变化。

光催化性能: 采用 PL-01 型光化学反应仪(北京普林塞斯科技有限公司),以氙灯作为可见光光源,整个过程通过循环冷却水控制,使得反应液温度保

持在室温。为评价织物的光催化性能,将涂覆 Ag/TiO₂ 的 PAN 织物 1 裁剪出 2 块尺寸为 5 cm × 5 cm 的织物,分别放在装有 30 mL 红酒和 30 mL 罗丹明 B 的石英管中;同样地,织物 2 采取相同处理作为对照。然后将其置于可见光下进行辐照,并在固定的时间 30、60、90、120、150、180 min 分别取样,用 TU-1810 型紫外-可见分光光度计(北京普林塞斯科技有限公司)分别测量红酒在 241 nm 波长、罗丹明 B 在 555 nm 波长下的吸光度。按照下式计算织物 1 和织物 2 对罗丹明 B 和红酒的降解率。

$$\eta = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\%$$

式中: A_0 为初始时刻溶液的吸光度; A_i 为辐照时间 i 后溶液的吸光度; η 为辐照时间 i 时降解率, %。

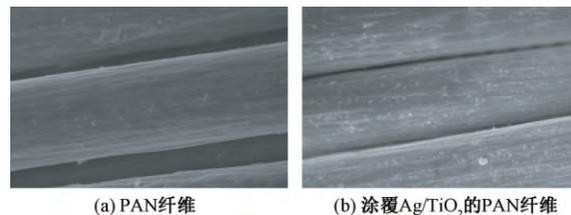
自清洁性能: 将织物 1 和织物 2 随机取样裁剪(规格为 5 cm × 5 cm)出若干备用。用移液器分别在每块布样上滴加 5 滴亚甲基蓝、5 滴罗丹明 B、5 滴红酒,然后在可见光下辐照,每间隔 30 min 拍照记录,对比其颜色变化。

固牢度: 为评价 Ag/TiO₂ 在 PAN 织物上的固着牢度,参照修正的 AATCC 61—2003《家庭和商业洗涤色牢度:加速法》,对涂覆 Ag/TiO₂ 的 PAN 织物样品进行耐洗牢度测试。操作步骤为:将样品缝制到 4.5 cm × 10 cm 的棉布上,置于 SW-42 型耐洗色牢度试验机(江苏省无锡县纺织仪器厂)内洗涤,以保证样品受力相对比较均匀。洗涤试剂选用 1993 标准洗涤剂(本文实验中的 1 次实验即洗涤 45 min 相当于相同条件下商业洗涤 5 次或手洗 5 次)。

2 结果与讨论

2.1 织物表面形貌分析

为获得在可见光下具有光催化性能的自清洁织物,在耐光性佳的 PAN 纤维表面涂覆 Ag/TiO₂,其扫描电子显微镜照片如图 2 所示。

(a) PAN 纤维 (b) 涂覆 Ag/TiO₂ 的 PAN 纤维图 2 PAN 纤维和涂覆 Ag/TiO₂ 的 PAN 纤维的 SEM 照片(×200)Fig. 2 SEM images of PAN fiber (a) and Ag/TiO₂-coated PAN fiber (b) (×200)

由图 2 可观察到, PAN 纤维表面(见图 2(a))

相对光滑,表面纵向有沟槽,而涂覆 Ag/TiO₂ 粒子的 PAN 纤维表面(见图 2(b))在沟槽上均匀地附着一层白色颗粒,较为粗糙,这些白色颗粒为 Ag/TiO₂ 粒子。说明合成的 Ag/TiO₂ 粒子被成功负载到 PAN 纤维上,形成了相对均匀的 Ag/TiO₂ 层,使得可见光下织物表面具有光催化功能。

2.2 化学结构分析

图 3 示出 PAN 织物和涂覆 Ag/TiO₂ 织物的红外谱图。可以看出: PAN 织物在 2 250 cm⁻¹ 处出现了一个明显的—CN 吸收峰,这是由于 PAN 纤维中含有大量的—CN; 在 2 900、2 820 cm⁻¹ 附近出现了归属于 PAN 中亚甲基—CH₂ 和甲基—CH₃ 的不对称伸缩振动峰,在 1 340 cm⁻¹ 附近出现 C—H 弯曲振动峰。由涂覆 Ag/TiO₂ 后 PAN 织物的红外光谱图看出,其在 2 250 cm⁻¹ 处出现了归属于—CN 的吸收峰,在 2 900、2 820 cm⁻¹ 附近也出现了亚甲基—CH₂ 和甲基—CH₃ 吸收峰,这些均归属于 PAN 的红外特征吸收峰。不同的是,涂覆 Ag/TiO₂ 的织物在 700 ~ 500 cm⁻¹ 之间(图中圆圈处)出现 Ti—O 键吸收峰,这是由 Ag/TiO₂ 引起的,表明了 Ag/TiO₂ 粒子已成功负载到织物表面。

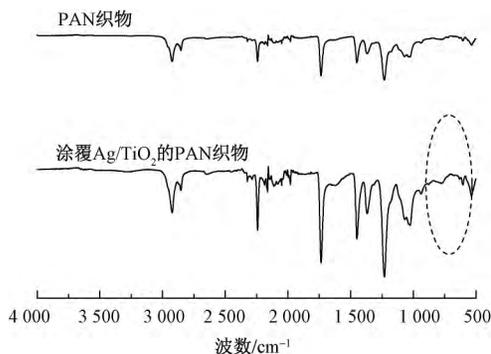


图 3 PAN 织物和涂覆 Ag/TiO₂ 的 PAN 织物的红外谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of PAN fabric and Ag/TiO₂-coated PAN fabric

2.3 热稳定性分析

图 4 示出 PAN 织物和涂覆 Ag/TiO₂ 的 PAN 织物的热稳定性曲线。可以看出: 在低于 100 °C 时,织物的质量基本不变,这是由于 PAN 织物本身含水量较少; 在 100 ~ 300 °C 之间,未涂覆 Ag/TiO₂ 的织物比涂覆 Ag/TiO₂ 的织物质量损失大。这可能是因为 PAN 纤维在织造过程中与综丝摩擦造成部分纤维表面原纤化,原纤在较低的温度下发生分解,从而导致质量减少; 而涂覆有 Ag/TiO₂ 的纤维受表面粒子的保护,受综丝摩擦的影响相对较小,而且 Ag/TiO₂ 中的 Ag 导热快,可缓解纤维局部集中过热现象,故

质量基本保持不变。达到 300 °C 后, PAN 大分子链开始分解断裂并发生一定程度的环化、炭化,曲线急剧下降,随着温度的进一步升高, PAN 分解过程结束,剩下了约 38.26% 的残炭。相比而言,涂覆 Ag/TiO₂ 织物残炭量为 40.22%, 其值高于未涂覆 Ag/TiO₂ 的织物,这是由于 Ag/TiO₂ 在加热过程中质量基本保持不变,说明织物中存在 Ag/TiO₂, 经计算得到 Ag/TiO₂ 在织物上的负载量为 3.17%。

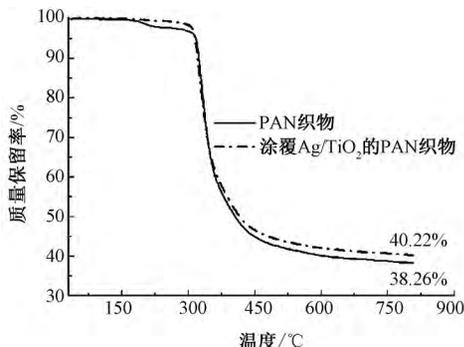


图 4 PAN 织物和涂覆 Ag/TiO₂ 的 PAN 织物的质量损失曲线

Fig. 4 TG curves of PAN fabric and Ag/TiO₂-coated PAN fabric

2.4 光催化活性分析

图 5 示出涂覆 Ag/TiO₂ 前后 PAN 织物对罗丹明 B、红酒的降解率随时间的变化。可知 2 种织物对污渍的降解曲线趋势基本保持一致。在初始搅拌反应 1 h 后,罗丹明 B 和红酒均发生一定程度的降解,但涂覆 Ag/TiO₂ 粒子的织物降解更为明显。这可能是因为涂覆 Ag/TiO₂ 粒子的织物更易产生 ·OH 自由基,对罗丹明 B 具有较强的吸附能力。在可见光辐照下,随着辐照时间的延长,涂覆 Ag/TiO₂ 粒子的织物对罗丹明 B、红酒的降解率逐渐升高,在辐照 180 min 时可达 12% 和 6.8%,而未涂覆 Ag/TiO₂ 粒子的织物在可见光下对罗丹明 B、红酒的降解率均在 4% 左右。结果表明,涂覆 Ag/TiO₂ 的织物在可见光下对罗丹明 B、红酒等污渍具有明显的光催化降解作用。

2.5 耐洗牢度分析

图 6 示出涂覆 Ag/TiO₂ 的 PAN 织物分别洗涤不同时间在可见光下辐照 3 h 时,织物对罗丹明 B 的降解率随洗涤时间变化的曲线。可知,随洗涤时间的增加,降解率基本维持在 11% 左右,这说明涂覆 Ag/TiO₂ 的织物固载牢度高,表现出良好的耐洗牢度。

2.6 自清洁效果分析

图 7 ~ 9 示出模拟实际应用过程中,涂覆 Ag/

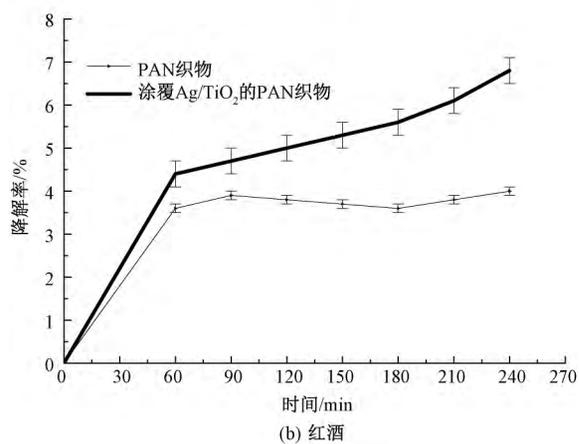
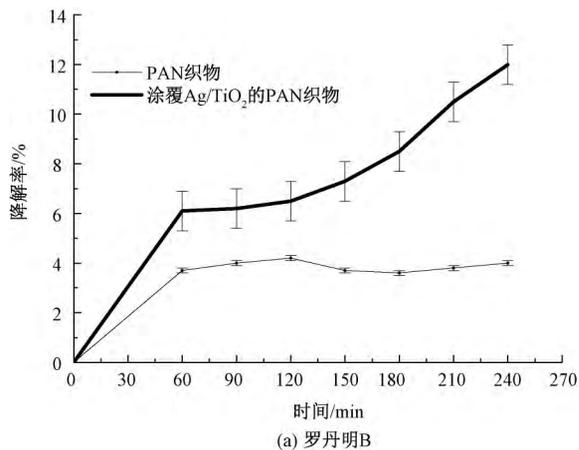


图 5 织物对罗丹明 B 和红酒在 4 h 内的降解率曲线

Fig.5 Degradation rate of Rhodamine B (a) and red wine (b) with PAN fabric and Ag/TiO₂-coated PAN fabric in 4 h

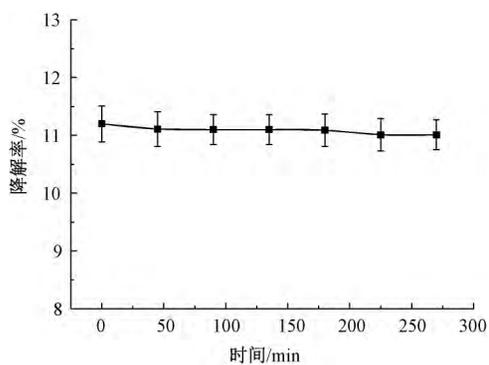


图 6 洗涤不同时间后在可见光下辐照 3 h 织物样品对罗丹明 B 的降解率曲线

Fig.6 Degradation rate of Rhodamine B after different washing time under 3 h visible light irradiation

TiO₂ 前后织物在可见光辐照下对亚甲基蓝、罗丹明 B 和红酒等污渍的降解情况。可见,经可见光辐照后,涂覆 Ag/TiO₂ 前后织物表面颜色差异较大,当 Ag/TiO₂ 在其表面负载后,在相同的时间内颜色变得更浅,这表明涂覆 Ag/TiO₂ 的织物对亚甲基蓝、罗丹明 B 等有色染料和红酒等污渍具有良好的自清洁效果。

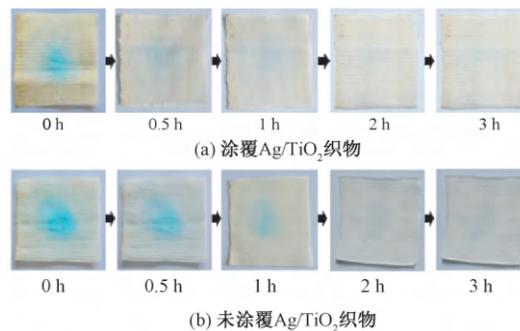


图 7 织物对亚甲基蓝降解情况随时间的变化
Fig.7 Degradation behavior of methylene blue of Ag/TiO₂-coated PAN fabric (a) and PAN fabric (b)

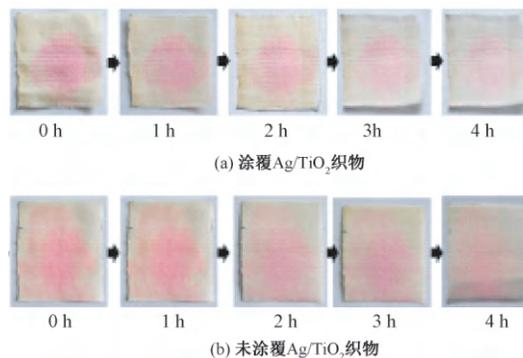


图 8 织物对罗丹明 B 降解情况随时间的变化
Fig.8 Degradation behavior of Rhodamine B of TiO₂-coated PAN fabric (a) and PAN fabric (b)

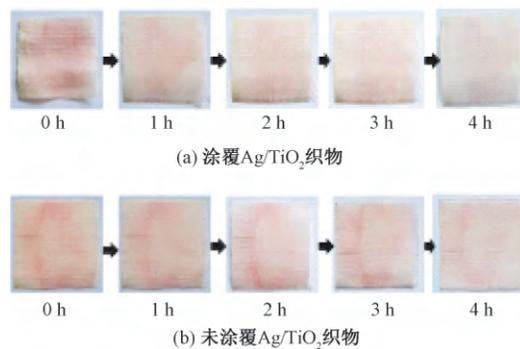


图 9 织物对红酒降解情况随时间的变化
Fig.9 Degradation behavior of red wine of Ag/TiO₂-coated PAN fabric (a) and PAN fabric (b)

3 结 论

1) 采用 PPy 模板辅助法与化学氧化聚合相结合的方法制备了核壳结构的 PPy-Ag/TiO₂ 粒子,经焙烧移除 PPy 后,得到 Ag/TiO₂ 可见光催化粒子。将获得的可见光响应光催化剂 Ag/TiO₂ 采用共分散溶液-浸渍涂覆法负载在 PAN 纤维上,然后在小样织机上进行织造,获得自清洁织物。

2) 通过表面形貌、红外光谱和热重分析相结合证明, Ag/TiO₂ 粒子已成功负载于 PAN 纤维的表面, 分布较为均匀致密。

3) 相比 PAN 织物, 涂覆有 Ag/TiO₂ 的 PAN 织物在可见光作用下对罗丹明 B 和红酒具有明显的光催化降解作用, 并具有良好的耐洗牢度。 **FZXB**

参考文献:

- [1] NAVABPOUR P , OSTOVARPOUR S , HAMPSHIRE J , et al. The effect of process parameters on the structure , photocatalytic and self-cleaning properties of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings deposited using reactive magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films* , 2014 , 571(1) : 75 - 83
- [2] BANERJEE S , DIONYSIOU D. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* , 2015 , 176 - 177: 396 - 428.
- [3] CIRISANO F , BENEDETTI A , LIGGIERI L , et al. Amphiphobic coatings for antifouling in marine environment [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , 2016 , 505: 158 - 164.
- [4] 贾国强 , 霍瑞亭 , 李文君. 光催化自清洁涂层纺织品的制备 [J]. *纺织学报* , 2017 , 38(5) : 93 - 97.
JIA Guoqiang , HUO Ruiting , LI Wenjun. Preparation of photo-catalysis self-cleaning coating fabrics [J]. *Journal of Textile Research* , 2017 , 38(5) : 93 - 97.
- [5] 肖利吉 , 田军 , 张博晓 , 等. 超疏水自清洁涂层的研究进展 [J]. *现代涂料与涂装* , 2017 , 20(3) : 32 - 35.
XIAO Liji , TIAN Jun , ZHANG Boxiao , et al. Research progress of super-hydrophobic self-cleaning coatings [J]. *Modern Paint Finishing* , 2017 , 20(3) : 32 - 35.
- [6] 吕赛龙 , 霍瑞亭 , 贾国强. 光催化自清洁纺织品的制备及其性能 [J]. *纺织学报* , 2018 , 39(5) : 87 - 91.
LÜ Sailong , HUO Ruiting , JIA Guoqiang. Preparation of photo-catalysis self-cleaning coating fabrics [J]. *Journal of Textile Research* , 2018 , 39(5) : 87 - 91.
- [7] YURANOVA T , LAUB D , KIWI J. Synthesis , activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation [J]. *Catalysis Today* , 2007 , 122(1) : 109 - 117.
- [8] BOZZI A , YURANOVA T , KIWI J. Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* , 2005 , 172(1) : 27 - 34.
- [9] LIU Meiqin , ZHAO Jian , XIAO Changfa , et al. PPy-assisted fabrication of Ag/TiO₂ visible-light photocatalyst and its immobilization on PAN fiber [J]. *Materials & Design* , 2016 , 104: 428 - 435.
- [10] ZHAO Jian , WANG Jinfeng , FAN Linpeng , et al. Immobilization of titanium dioxide on PAN fiber as a recyclable photocatalyst via co-dispersion solvent dip coating [J]. *Textile Research Journal* , 2017 , 87(5) : 570 - 581.
- [11] YANG Y , WEN J , WEI J , et al. Polypyrrole-decorated Ag-TiO₂ nanofibers exhibiting enhanced photocatalytic activity under visible-light illumination [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* , 2013 , 5(13) : 6201 - 6207.
- [12] SORNALINGAM K , MCDONAGH A , ZHOU J L , et al. Photocatalysis of estrone in water and wastewater: comparison between Au-TiO₂ nanocomposite and TiO₂ , and degradation by-products [J]. *Science of the Total Environment* , 2018 , 610 - 611: 521 - 530.
- [13] JAIN N , RAVISHANKAR N , MADRAS G. Spectroscopic and kinetic insights of Pt-dispersion over microwave-synthesized GO-supported Pt-TiO₂ for CO oxidation [J]. *Molecular Catalysis* , 2017 , 432: 88 - 98.
- [14] KOLOBOV N S , SELISHCHEV D S , BUKHTIYAROV A V , et al. UV-LED photocatalytic oxidation of CO over the Pd/TiO₂ catalysts synthesized by the decomposition of Pd(acac)₂ [J]. *Materials Today: Proceedings* , 2017 , 4(11) : 11356 - 11359.
- [15] WANG Y , JIA W , STROUT T , et al. Ammonia gas sensor using polypyrrole-coated TiO₂/ZnO nanofibers [J]. *Electroanalysis* , 2009 , 21(12) : 1432 - 1438.