

# LaFeO<sub>3</sub> 修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及光电性能

苏钰丰, 吴永能, 肖望, 吴芝, 孙岚\*, 林昌健

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** LaFeO<sub>3</sub> 是一种具可见光响应的钙钛矿材料, 将其与 TiO<sub>2</sub> 复合有望增强 TiO<sub>2</sub> 的可见光吸收, 可有效促进光生电荷的分离. 本工作采用超声浸渍处理的方法, 在 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列表面复合 LaFeO<sub>3</sub> 颗粒, 制得 LaFeO<sub>3</sub> 修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂, 并对其进行了表征. 实验结果表明, LaFeO<sub>3</sub> 有效增强了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在可见光区的光吸收, LaFeO<sub>3</sub> 修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光电极的光电流是 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 7 倍. 这种催化剂的成功制备为可见光下降解有机污染物和光催化分解水制氢提供了一个新的途径.

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列; LaFeO<sub>3</sub>; 超声处理; 光电性能

**中图分类号:** O 611.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0438-0479(2015)05-0680-05

作为一种具有先进纳米结构的半导体材料, TiO<sub>2</sub> 已经成为光电材料领域中的一大研究热点. 由于 TiO<sub>2</sub> 具备良好的稳定性、无毒性以及低能耗的制备过程<sup>[1]</sup>, 这种材料被广泛的应用于太阳能材料领域<sup>[2]</sup>. 在诸多被探明的具有良好光催化性能的 TiO<sub>2</sub> 材料中, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列被认为是最有前途的纳米结构 TiO<sub>2</sub> 之一<sup>[3]</sup>. 与其他 TiO<sub>2</sub> 纳米材料相比, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列具有良好的电荷传输性、较高的比表面积和高度有序<sup>[4]</sup>, 而且这种材料可以通过阳极氧化这一简便的手段制备而得. 然而, 作为一种光催化材料, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列仍然存在两点不足: 首先, 由于 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列带隙较大(约 3.2 eV)<sup>[5]</sup>, 在可见光波段的光吸收很低, 利用的太阳能十分有限<sup>[6]</sup>. 其次, 光生电子和空穴的较高复合率导致了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列较低的催化活性<sup>[7]</sup>. 为了将 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光谱响应范围扩展至可见光区, 从而高效地利用太阳光对其进行激发, 研究者们利用多种方法对其进行改性, 主要方法有非金属掺杂<sup>[8-9]</sup> 和半导体复合<sup>[10-13]</sup>. 然而, 大多数非金属掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光催化降解速率较未掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列提高不足 1 倍; 半导体纳米颗粒修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光催化降解速率较未掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列虽有显著提高, 但在提高 TiO<sub>2</sub> 纳

管阵列对太阳能的利用率方面仍难以取得突破性进展.

LaFeO<sub>3</sub> 作为一种典型的钙钛矿材料兼具有强电介质和磁性极化两种性质, 并且由于其带隙( $E_g = 2.1 \sim 2.6$  eV)窄, LaFeO<sub>3</sub> 也可以作为一种可见光响应型光催化剂<sup>[14]</sup>. 此外, 该材料的铁电体性质有助于增强光生载流子的分离效率及其活性<sup>[15]</sup>. 最近有很多工作报道了关于对提高 LaFeO<sub>3</sub> 的光催化活性所做出的努力, 例如将 LaFeO<sub>3</sub> 粉末与 TiO<sub>2</sub> 粉末相复合<sup>[16]</sup>, 或者与其他钙钛矿型晶体构成混晶<sup>[17]</sup>. 在可见光催化降解有机污染物方面, 研究表明, 当 LaFeO<sub>3</sub> 系材料被波长大于 400 nm 的光照射时显示出对可见光的强吸收和高光催化性能, 可用于降解罗丹明 B 和亚甲基蓝等的含水染料<sup>[18]</sup>.

本工作发展一种简易的方法, 即超声辅助浸渍-热处理的方法制备 LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 考察超声时间对表面形貌、光吸收和光电性能的影响.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

纯 Ti 箔(纯度 > 99%) 由福建冶金工业研究所提

收稿日期: 2015-03-10 录用日期: 2015-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(21321062); 国家基础科学人才培养基金(J1310024)

\*通信作者: sunlan@xmu.edu.cn

引文格式: 苏钰丰, 吴永能, 肖望, 等. LaFeO<sub>3</sub> 修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及光电性能[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2015, 54(5): 680-684.

Citation: Su Yufeng, Wu Yongneng, Xiao Wang, et al. The preparation and photoelectrochemical performance of LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays[J]. Journal of Xiamen University: Natural Science, 2015, 54(5): 680-684. (in Chinese)



供. 所用试剂 HF (40%)、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (分析纯)、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (分析纯)、La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (分析纯)、HNO<sub>3</sub> (65%)、正丁醇 (分析纯) 均为国药集团化学试剂有限公司生产.

## 1.2 方法

### 1.2.1 LaFeO<sub>3</sub> 修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备

将纯 Ti 箔(1 cm×1 cm)依次用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗. 采用恒电位法在室温下以 Ti 箔为阳极, Pt 片为阴极, 以含 0.5% (质量分数) HF 的水溶液为电解液, 在 20 V 电压下阳极氧化 30 min, 取出样品后用大量去离子水冲洗, 经 1~2 min 超声后, 室温下自然晾干, 制得 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列.

以正丁醇为溶剂, 配制浓度为 0.01 mol/L 的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 0.01 mol/L 的 La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液, 并用 HNO<sub>3</sub> 调节 pH 至 4.5, 加入 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 将混合溶液于 60 °C 水浴中搅拌 2 h, 得到棕黄色澄清前驱体溶液. 将阳极氧化处理后的 Ti 箔置于前驱体溶液中, 分别超声 30, 60, 90 和 120 min. 将超声处理后的样品以去离子水冲洗干净, 置于马弗炉中, 以 5 °C/min 的速率升温至 600 °C, 恒温 2 h, 制得 LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列.

### 1.2.2 LaFeO<sub>3</sub> 修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的表征

应用日本日立公司生产的 S4800 场发射高倍电子扫描电镜 (SEM) 对纳米管阵列的形貌进行表征. 应用荷兰 Philips 公司生产的 Panalytical X'pert 衍射仪测定样品的晶体结构.

### 1.2.3 光电性能测试

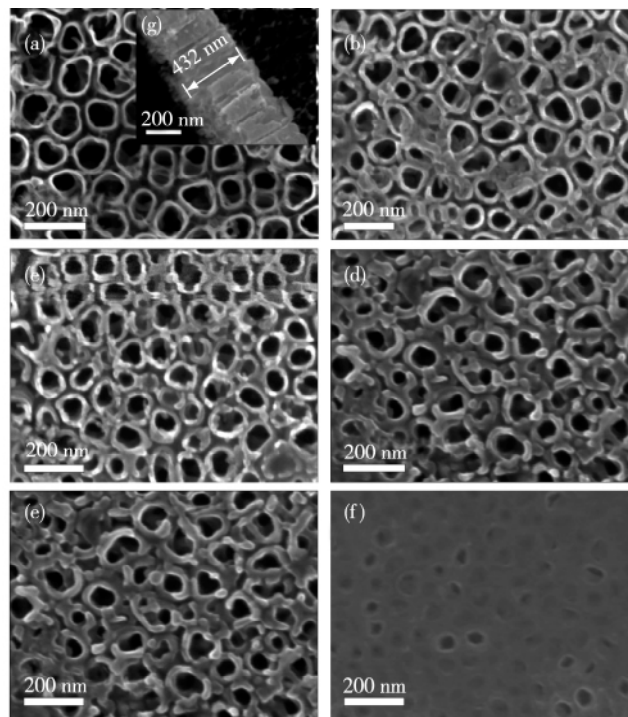
采用荷兰 Ivium CompactStat 便携式电化学工作站, 北京泊菲莱公司生产的 300 W 氙灯 (PLS-SXE300) 作为光源. 在带有石英窗口的三电极电解池中, 样品作为工作电极, Pt 箔为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 以 0.1 mol/L KOH 溶液为支持电解质, 进行 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光电化学性能的检测.

## 2 实验结果

### 2.1 LaFeO<sub>3</sub> 修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列形貌和结构表征

图 1 为 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列和超声不同时间后得到的 LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 SEM 图. 从图 1(a) 可以看出, 经过阳极氧化得到了高度有序的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 纳米管管长约为 432 nm, 平均管径约为 96 nm (图 1(a) 插图). 图 1(b) 和 (c) 分别为 TiO<sub>2</sub> 纳米管

阵列在加入 0.5 和 1.5 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的前驱体溶液中超声 30 min, 然后经 600 °C 热处理后所得样品的 SEM 图, 可以看出, 随着 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 加入量的增大, 样品表面 LaFeO<sub>3</sub> 颗粒的数目和均匀度有所增加. 图 1(d)~(f) 为 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在加入 1.5 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的前驱体溶液中分别超声 60, 90, 120 min, 然后经 600 °C 热处理后所得样品的 SEM 图. 可以看出, 随着超声时间的增长, LaFeO<sub>3</sub> 颗粒尺寸逐渐增大, 并覆盖整个纳米管阵列表面, 超声 120 min 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 表面几乎被 LaFeO<sub>3</sub> 完全覆盖.



(a) TiO<sub>2</sub>; (b) 0.5 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 30 min; (c) 1.5 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 30 min; (d) 1.5 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 60 min; (e) 1.5 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 90 min; (f) 1.5 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 120 min.

图 1 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 SEM 图(a) 和超声不同时间得到的 LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 SEM 图(b)~(f)  
Fig. 1 SEM images of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays (a) and LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays after ultrasound-assisted deposition for (b)~(f)

图 2 为 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列和经过 90 min 超声处理的 LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 XRD 图. 图中所有谱线在 25.3° 和 47.9° 处都各有一特征峰, 分别为锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的 (101) 和 (200) 衍射峰 (JCPDS No. 21-1272), 这表明经过 600 °C 热处理后所得到的纳米管阵列膜中存在锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>, 这之前报道的结果相吻合<sup>[19]</sup>. 而在 27.5° 处的特征峰则属于金红石 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰, 说明经 600 °C 热处理所得的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

为锐钛矿和金红石混合相. 与纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列膜相比, LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列样品在 22.6°, 32.2°, 39.7°, 46.2° 和 67.3° 处出现了 LaFeO<sub>3</sub> 的特征峰 (JCPDS No. 15-148), 分别对应于 LaFeO<sub>3</sub> (101)、(121)、(220)、(202) 和 (242) 的衍射峰, 由此可以确定沉积在 TiO<sub>2</sub> 纳米管列表面的物质为 LaFeO<sub>3</sub>.

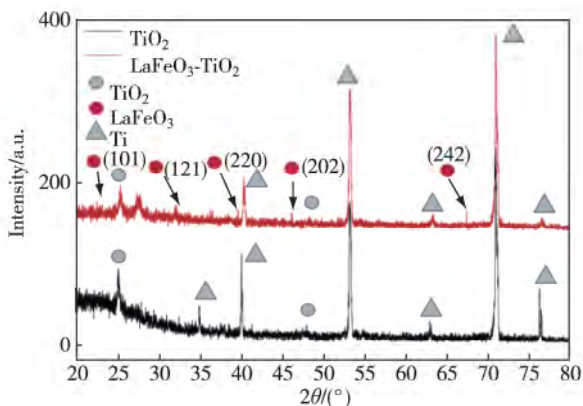


图 2 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列和 LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of pure TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays

## 2.2 LaFeO<sub>3</sub> 修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列紫外-可见吸收光谱

图 3(a) 比较了纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列和不同超声时间处理的 LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在 200~800 nm 波长范围内的光吸收. 图 3(b) 为根据公式  $(\alpha h\nu)^2 = k(h\nu - E_g)$  (式中,  $\alpha$  为吸收系数,  $h$  为普朗克常数,  $\nu$  为光的频率,  $E_g$  为禁带宽度) 计算得到的  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  的关系曲线. 可以看出, 纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列主要吸收波长小于 380 nm 的紫外光, 这对应于锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的本征吸收, 而其在可见光范围内小的波动峰是由于 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒捕获电荷载流子的吸收叠加造成的. 与 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光吸收进行比较, 不同超声时间的 LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光吸收带边均发生了不同程度的红移, 可见光区的光吸收随着超声时间的增加而增强, 超声 90 min 的样品光吸收最强, 进一步增加超声时间至 120 min, 光吸收反而降低. 从  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  关系图中可以得到纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列和超声处理分别为 30, 60, 90 和 120 min 的 LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的带隙分别为 3.17, 3.06, 2.88, 2.78 和 2.81 eV, 进一步说明 LaFeO<sub>3</sub> 成功地沉积在 TiO<sub>2</sub> 纳米管上, 增强了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对可见光的响应.

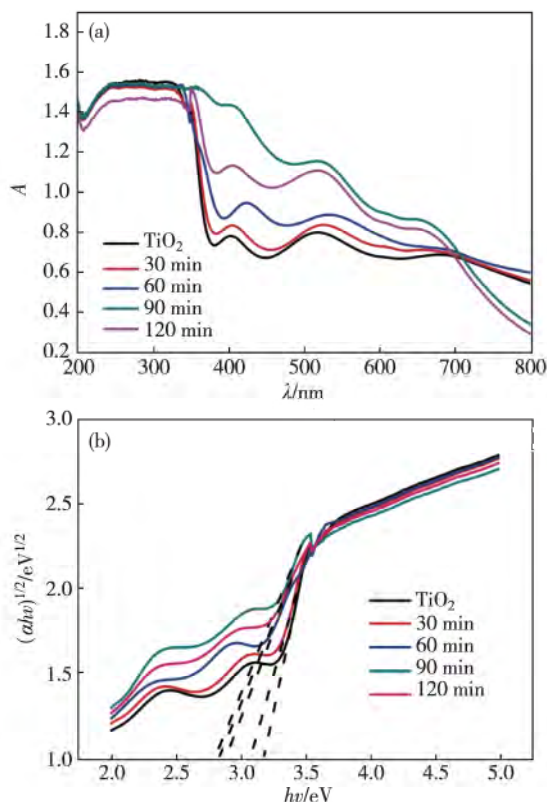


图 3 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列和超声不同时间得到的 LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的紫外可见漫反射衍射谱图(a)和  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  曲线(b)

Fig. 3 UV-vis diffuse reflectance spectra (a) and  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  curves (b) of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared under different ultrasonic time

## 2.3 LaFeO<sub>3</sub> 修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光电性能

图 4 比较了不同超声时间所制得的 LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 样品在可见光照射下的光电流. 从图中可以看出, 纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光电流较低. 这是由于在高温下所制得的 TiO<sub>2</sub> 样品中出现了较多的金红石相, 而活性较高的锐钛矿相<sup>[20]</sup> 在复合了 LaFeO<sub>3</sub> 后, 样品的光电流显著提高, 超声 90 min 制得的样品的光电流最大, 约为 1.4 mA, 是纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列 (0.2 mA) 的 7 倍. 这个结果与紫外-可见吸收光谱所得结果一致, 说明复合的 LaFeO<sub>3</sub> 对提升 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光电性能有明显作用. 当超声时间为 120 min 时, 光电流明显下降. 这可能与 TiO<sub>2</sub> 纳米管列表面被完全覆盖有关. 由于管口被遮蔽, 使得 TiO<sub>2</sub> 无法进行光电反应, 降低了其与 LaFeO<sub>3</sub> 之间的电荷传输, 从而降低了光电性能.

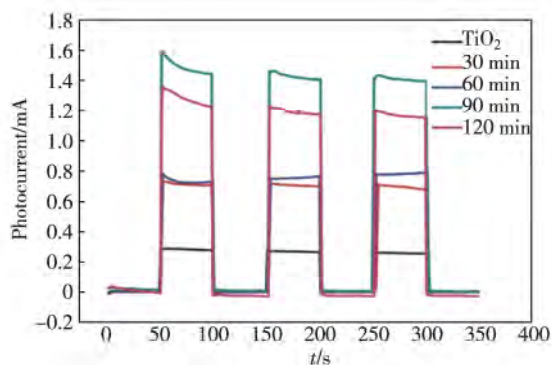


图 4 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列和超声不同时间得到的 LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光电流响应

Fig. 4 Photo current responses of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared under different ultrasonic time

### 3 结 论

采用简单易行的超声辅助浸渍-热处理的方法制备了 LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列复合半导体功能材料。紫外-可见吸收光谱显示,随着超声时间(30~90 min)的延长,沉积于 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列上的 LaFeO<sub>3</sub> 的量增加,LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列复合半导体膜的光吸收逐渐增强,红移至可见光区,TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的带隙从 3.17 eV 降低至 2.78 eV,从而使其在可见光区的光吸收显著增强。光电流测试结果表明,LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在可见光下表现出良好的光电性能,超声处理 90 min 制得的 LaFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光电流为纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 7 倍。

#### 参考文献:

- [1] Macak J M, Zlamal M, Krysa J, et al. Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube layers as highly efficient photocatalysts [J]. *Small*, 2007, 3(2):300-304.
- [2] Valdes A, Qu Z W, Kroes G J, et al. Oxidation and photo-oxidation of water on TiO<sub>2</sub> surface [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112:9872-9879.
- [3] Cheng X, Liu H, Yu X, et al. Preparation of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube array photoelectrode for the photoelectrocatalytic degradation of methyl blue; activity and mechanism study [J]. *Sci Adv Mater*, 2013, 5:1563-1570.
- [4] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. Use of highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in dye-sensitized solar cells [J]. *Nano Lett*, 2006, 6(2):215-218.
- [5] Kuang D, Brillet J, Chen P, et al. Application of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells [J]. *ACS Nano*, 2008, 2:1113-1116.
- [6] Grimes C A, Mor G K. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: synthesis, properties, and applications [M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2009:165.
- [7] Fabregat S F, Barea E M, Bisquert J, et al. High carrier density and capacitance in TiO<sub>2</sub> nanotube arrays induced by electrochemical doping [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130:11312-11316.
- [8] Lu N, Quan X, Li J Y, et al. Fabrication of boron-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode and investigation of its photoelectrochemical capability [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111:11836-11842.
- [9] Sun L, Cai J H, Wu Q, et al. N-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array photoelectrode for visible-light-induced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities [J]. *Electrochim Acta*, 2013, 108:525-531.
- [10] Wang C L, Sun L, Xie K P, et al. Controllable incorporation of CdS nanoparticles into TiO<sub>2</sub> nanotubes for highly enhancing the photocatalytic response to visible light [J]. *Sci China Ser B: Chem*, 2009, 52:2148-2155.
- [11] Wu Q, Ouyang J, Xie K, et al. Ultrasound-assisted synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO<sub>2</sub> nanotube array photocatalysts [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 199:410-417.
- [12] Wang M Y, Sun L, Lin Z Q, et al. P-n heterojunction photoelectrodes composed of Cu<sub>2</sub>O-loaded TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities [J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6:1121-1220.
- [13] Wang M Y, Sun L, Cai J H, et al. A facile hydrothermal deposition of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *J Mater Chem A*, 2013(1):12082-12087.
- [14] Celorrio V, Bradley K, Weber O J, et al. Photoelectrochemical properties of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles [J]. *Chem-ElectroChem*, 2014, 1(10):1667-1671.
- [15] Vaiano V, Isupova L A, Ciambelli P, et al. Photo-fenton oxidation of t-Butyl methyl ether in presence of LaFeO<sub>3</sub> supported on monolithic structure [J]. *J Adv Oxid Technol*, 2014, 17:187-192.
- [16] Jiang S, Yang J. Preparation and characterization of perovskite LaFeO<sub>3</sub>TiO<sub>2</sub> composite photo catalyst [J]. *Guangzhou Chem Indust*, 2011, 23:32.
- [17] Huang K, Lee H Y, Goodenough J B. Srand Ni doped LaCoO<sub>3</sub> and LaFeO<sub>3</sub> perovskites new cathode materials for solid-oxide fuel cells [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(9):3220-3227.

- [18] Tang P, Tong Y, Chen H, et al. Microwave-assisted synthesis of nanoparticulate perovskite  $\text{LaFeO}_3$  as a high active visible-light photocatalyst [J]. *Curr Appl Phys*, 2013, 13(2): 340-343.
- [19] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. Transparent highly ordered  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays via anodization of titanium thin films [J]. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(8): 1291-1296.
- [20] Nakade S, Matsuda M, Kambe S, et al. Dependence of  $\text{TiO}_2$  nanoparticle preparation methods and annealing temperature on the efficiency of dye-sensitized solar cells [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(39): 10004-10010.

## The Preparation and Photoelectrochemical Performance of $\text{LaFeO}_3$ - $\text{TiO}_2$ Nanotube Arrays

SU Yu-feng, WU Yong-neng, XIAO Wang, WU Zhi, SUN Lan\*, LIN Chang-jian

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:**  $\text{LaFeO}_3$  is a kind of perovskite-type material with visible light response. Coupling  $\text{TiO}_2$  with  $\text{LaFeO}_3$  is favorable to enhance the visible light absorption of  $\text{TiO}_2$  and efficiently promote the separation of photogenerated charges. In this work,  $\text{LaFeO}_3$  particles were deposited on the  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays through ultrasonic-assisted impregnating method and  $\text{LaFeO}_3$ -modified  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays were obtained and characterized. Experimental results showed that  $\text{LaFeO}_3$  significantly enhanced the visible light absorption of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays, and the photo current of  $\text{LaFeO}_3$ -modified  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays was up to 7 times as much as that of pure  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays. The successful preparation of this catalyst offers a new route to photocatalytic degradation of organic pollutant and photocatalytic hydrogen production by splitting water under visible light irradiation.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays;  $\text{LaFeO}_3$ ; ultrasonic treatment; photoelectrochemical performance