

MIL-125/4N-TiO₂ 复合光催化材料的制备及其光催化性能研究

熊乐艳 张楠 马伟 郭赞如* 郑龙珍*

(华东交通大学材料科学与工程学院,南昌 330013)

摘要 通过凝胶-溶胶法、水热法分别制备了 4N-TiO₂ 纳米粒子和 MIL-125 MOFs 两种材料。通过配位自组装法制备了复合材料 MIL-125/4N-TiO₂。分别通过扫描电镜、红外光谱、XRD、N₂ 吸附-脱附等手段对所制备的复合材料进行了表征。分析表明,得到了 MIL-125/4N-TiO₂ 复合材料。通过光催化降解罗丹明 6G 模型化合物,发现复合材料具有光催化降解能力,并发现在 pH 为 7 的条件下,MIL-125 与 4N-TiO₂ 的比例为 1:1 时,降解罗丹明 6G 效率最高,可达 98.12%;MIL-125 与 4N-TiO₂ 的比例为 3:1 时,吸附罗丹明 6G 效率最高,可达 63.7%。通过分析光催化前后产物,得出该复合光催化剂能够吸附并光降解罗丹明 6G。

关键词 复合材料, MIL-125/4N-TiO₂, 吸附降解, 最优降解条件, 罗丹明 6G

Study on preparation and photocatalysis of MIL-125/4N-TiO₂ composite material

Xiong Leyan Zhang Nan Ma Wei Guo Zanru Zheng Longzhen

(School of Material Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013)

Abstract 4N-TiO₂ particles and MIL-125 were prepared by the sol-gel method and hydrothermal method respectively. The MIL-125/4N-TiO₂ were prepared by coordination reaction induced self-assembly route. The MIL-125/4N-TiO₂ was characterized by scanning electron microscope (SEM), infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD) and nitrogen adsorption-desorption isotherm. Based on the results, it was found that MIL-125/4N-TiO₂ was synthesized successfully. Through the photocatalytic degradation of rhodamine 6G model compounds, the composite had the property of photocatalytic degradation. When pH value was 7, the ratio of MIL-125 and 4N-TiO₂ was 1:1, the degradation ratio was the best of 98.12%. When the ratio of MIL-125 to 4N-TiO₂ was 3:1, the adsorption ratio was 63.7%. By comparing the infrared spectra of composites before and after photocatalytic oxidation, it was concluded that the composite was able to adsorb rhodamine 6G, and then photocatalytic degraded it.

Key words composite material, MIL-125/4N-TiO₂, absorption degradation, optimum condition, Rhodamine 6G

工业废水中的染料是一种常见的污染物^[1-3]。吸附光催化降解是处理染料的一种有效方法。利用光催化剂,可将工农业生产以及人们日常生活中产生的各种难以降解的有机污染物移除或矿化成无机、无毒害化的小分子物质,多为 CO₂ 和 H₂O^[4]。其中,二氧化钛(TiO₂)作为一种代表性具有光催化效果的半导体材料而被广泛研究。但由于 TiO₂ 光能利用率低^[5]、光电子利用率低下^[5-6],故通过对 TiO₂ 的改性,掺杂金属离子^[7-9]与非金属离子^[10-12]等克服这两方面的缺点。Asahi 等^[13]首次提出 N

掺杂可使 TiO₂ 的价带变宽、带隙变小。进而 N-TiO₂ 被众多科研工作者所研究报道^[14-16]。近年, Sun 等^[17]通过一步合成制备了 g-C₃N₄/N-TiO₂, 能够使光吸收能力增强和改善电荷载体的转移,提升光敏化活性。Bhirud 等^[18]通过一步湿化学法,在 N-TiO₂/Gr 上修饰一层高分散 7~10nm 的 TiO₂ 纳米颗粒,在太阳光下仅需 0.2g 即可光催化制氢 5941mol/h,效果远好于单纯的 P25 或 N-TiO₂/Gr。

金属有机框架材料(MOFs)具有大的比表面积^[19]、多样的拓扑结构^[20],在催化^[21]、气体吸附和

基金项目:国家自然科学基金(21465011,51563009);江西省主要学科学术和技术带头人计划(20133BCB22007)

作者简介:熊乐艳(1971-),女,副教授,主要从事功能材料的研究。

联系人:郭赞如,郑龙珍。

分离^[22]、分子识别^[23]、磁性^[24]、荧光^[25]、生物医学^[26]、基质载体^[27]、传导^[28]等方面具有巨大的潜力,从而引起了科学家们的广泛关注^[29]。陈琪等^[30]采用自组装法将 TiO₂(P25)纳米颗粒与 MIL-101 进行复合,得到了 MIL-101/P25 复合材料,具有很好的光催化性能,因为复合材料高的比表面积和更有效率的光生载流子分离作用协同增强了光催化性能。武其亮^[31]通过自组装法将掺有 Tb 的介孔锐钛矿 TiO₂ 纳米颗粒与 MIL-125 进行复合,得到掺杂 M-TiO₂ 的 MIL-125/Tb 复合材料,对罗丹明 B 的降解率可达 96%。Jin 等^[32]在电极表面用一步溶剂热法制备了 NH₂-MIL-125/TiO₂,通过光照激发产生电子,该复合催化剂通过光电作用可提高烯草酮的检测范围,可达 0.2~25 μmol/L,检测限为 10 nmol/L。

将 MIL-125 与 N-TiO₂ 复合鲜有报道,本研究通过将 MIL-125 与 N-TiO₂ 掺杂,制备复合材料 MIL-125/4N-TiO₂。通过模拟降解罗丹明 6G(R6G),研究其光催化降解能力。通过改变催化剂用量、降解物浓度以及 pH 等,研究不同条件对复合材料降解性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;罗丹明 6G(R6G)和对苯二甲酸,分析纯,阿拉丁试剂;甲醇、乙醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、尿素和草酸,分析纯,西陇化工股份有限公司;NaOH,分析纯,天津福晨化学试剂厂。DMF 和甲醇除水后使用。

光化学反应仪,西安比朗生物科技有限公司;马弗炉(SX2-4-10),沈阳市节能电炉厂;磁力加热搅拌器(78-2),金坛市新航仪器厂;电子天平(PL203),上海恒平科学仪器有限公司;超声波清洗器(KQ3200B),上海昆山超声仪器有限公司;恒温干燥箱(DHG-9000 型),上海光都仪器设备有限公司;扫描电镜(JSM-6701F),日本 JEOL 公司;X 射线衍射仪(D8 ADVANCE),德国 Bruker 公司;孔径分析仪(AUTOSORB-1),美国康塔公司;红外光谱仪(FTIR-650),PerkinElmer 公司;紫外-可见分光光谱仪(Lambda35 型),PerkinElmer 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 N 掺杂 TiO₂ 的制备

通过溶胶-凝胶法合成 TiO₂ 干凝胶。取 4 mL 钛酸四丁酯在剧烈搅拌中加入到 2 mL 无水乙醇中,

搅拌 30 min,再将 0.4 mL 浓硝酸、1 mL 蒸馏水和 17 mL 无水乙醇的混合溶液滴加至上述溶液中,继续搅拌直至得到透明溶胶,将此溶胶在 110℃ 下干燥 6 h,得到 TiO₂ 干凝胶。以尿素为氮源,将尿素与 TiO₂ 干凝胶按照不同比例混合研磨,然后向其加入适当蒸馏水,进行超声分散,将所得混合液置于 50 mL 高压反应釜中,240℃ 反应 10 h。反应产物经 110℃ 干燥后在 500℃ 下焙烧 2 h,最终得到 x N-TiO₂ (x 为 N 与 TiO₂ 的比例)。

1.2.2 MIL-125 的制备

将 0.5 g 对苯二甲酸、0.26 mL 钛酸四丁酯加入至 9 mL DMF 和 1 mL 甲醇中,在室温下搅拌 30 min,转移至 50 mL 高压反应釜中,150℃ 反应 20 h,待冷却至室温,过滤掉悬浮液,用 DMF 和甲醇分别洗涤 3 次,干燥后所得白色固体即为产物。

1.2.3 MIL-125 掺杂 x N-TiO₂ 的制备

将制备好的 x N-TiO₂ 加入至 NaOH 饱和水溶液中,搅拌 2 h 后,超声 1 h,过滤、洗涤、干燥,将干燥的粉末加入到草酸饱和水溶液中,搅拌 2 h 后,超声 1 h,过滤、洗涤、干燥。干燥后经研磨得到预处理样品。

将预处理过的样品分散到 DMF 中,转入三口烧瓶中,继续保持搅拌,滴加入一定量的钛酸四丁酯,搅拌 0.5 h,分散均匀,再将对苯二甲酸的 DMF 与甲醇溶液滴加至上述溶液中。80℃ 油浴反应 15 h 获得成品,过滤后,用甲醇洗涤、干燥,得到复合材料 MIL-125/ x N-TiO₂ (x 为掺杂比例)。

1.2.4 催化剂的光催化活性测试

样品的光催化活性通过光催化降解模型污染物 R6G 来考察。分别称量不同比例的光催化剂各 0.03 g 于 100 mL 石英试管中,加入 20 mL 去离子水,超声 10 min 使光催化剂均匀分散,取一定量的溶液离心,取其上清液作为紫外检测的参比溶液。向其中加入 45 mL R6G,暗处理 30 min,使催化剂颗粒与 R6G 分子达到吸附脱附平衡。取 5 mL 上清液经离心作为紫外检测 0 min 时刻的降解液(即 R6G 初始浓度 C_0)。开启光反应仪,在 500 W 汞灯照射下,开始进行光降解模拟污染物实验,每 20 min 取一次降解液,离心取其上清液用于紫外检测,研究 R6G 的降解情况作为对光催化剂性能的考察。

1.2.5 色度分析方法及数据处理

准确称量 10 mg 分析纯 R6G,配成 10 mg/L 溶液,逐级稀释为 7、5、3、1、0.05 和 0.01 mg/L 的系列溶液,在紫外和可见光区域里进行扫描,扫描范围为 200~800 nm。通过吸收曲线,得到 R6G 的最大吸

收波长为 526nm 左右。

图 1(a)是上述系列溶液的紫外-可见吸收谱图。根据标准溶液的浓度和测定的吸光度作图得到标准曲线,结果如图 1(b)所示。

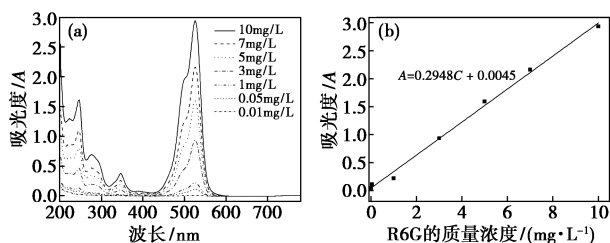


图 1 R6G 的紫外-可见吸收光谱图(a)及标准曲线图(b)

采用最小二乘法拟合的标准曲线方程($R^2 = 0.9953$)如式(1):

$$A = 0.2948C + 0.0045 \quad (1)$$

式中, A 为吸光度; C 为 R6G 浓度, mg/L。

1.2.6 空白实验

通过固定降解液 R6G 浓度(5mg/L),改变光照以及催化剂添加情况考察降解所需条件。从图 2 看出,在仅有 500W 高压汞灯照射下,经过 120min, R6G 的降解率为 19.41%;在太阳光与催化剂共存条件下,经过 120min, R6G 的降解率为 22.78%;在无光照只有催化剂条件下, R6G 降解率很低,经过 120min, R6G 的降解率为 7.44%;在高压汞灯下,加入催化剂,经过 120min, R6G 降解率为 97.43%。因此,光催化模拟降解染料 R6G 中,光源高压汞灯与催化剂缺一不可。

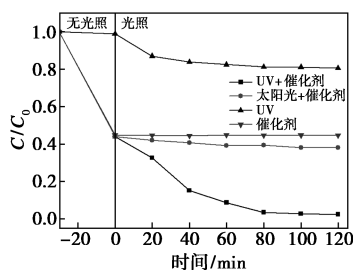


图 2 不同条件下 R6G 降解率图

2 结果与讨论

2.1 形貌表征分析

通过凝胶-溶胶法、水热法以及配位自组装法分别制备了纳米 4N-TiO₂、MIL-125 和 MIL-125/4N-TiO₂ 3 种纳米材料。用扫描电子显微镜(SEM)对制备出的材料表面相貌进行了表征,结果如图 3 所示。由图 3(a)可看出,制备出的 4N-TiO₂ 为不规则颗粒状,粒径约为 20nm。由图 3(b)可以看出,

MIL-125 为类扁球状,表面平滑,粒径大小约为 1.5μm。图 3(c)中,4N-TiO₂ 颗粒均匀分布在 MIL-125 表面上,表明两者之间具有作用力的结合。

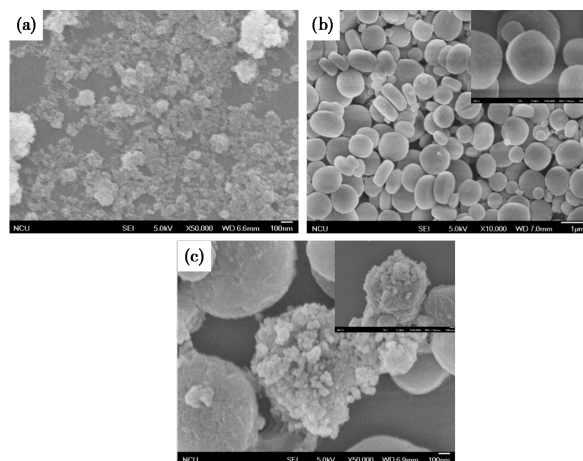


图 3 样品的扫描电镜图

[(a)4N-TiO₂; (b)MIL-125; (c)MIL-125/4N-TiO₂]

2.2 红外谱图分析

图 4 为 4N-TiO₂、MIL-125 和 MIL-125/4N-TiO₂ 的红外谱图。在 3400cm⁻¹ 处为 H₂O 的—OH 特征吸收峰,1626cm⁻¹ 是—NH₂ 的弯曲震动和 C—N 的伸缩振动混合峰^[33],1000cm⁻¹ 以下的强宽峰为 Ti—O—Ti 的伸缩振动吸收^[34],说明得到了 4N-TiO₂。通过文献可知,在 1380cm⁻¹ 和 1670cm⁻¹ 为 MIL-125 的特征吸收峰^[35],说明成功合成出 MIL-125。MIL-125/4N-TiO₂ 通过与 MIL-125 谱图对比,发现其特征峰有所偏移。表明, MIL-125 与 4N-TiO₂ 之间不仅是简单的团聚和负载,可能是由于表面的 O—H 和 MIL-125 中的 Ti⁴⁺ 形成配位键。

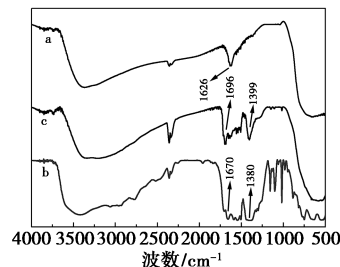


图 4 样品的红外谱图

[(a)4N-TiO₂; (b)MIL-125; (c)MIL-125/4N-TiO₂]

2.3 XRD 分析

对 4N-TiO₂、MIL-125、MIL-125/4N-TiO₂ 进行 XRD 的表征,见图 5。MIL-125 的 XRD 衍射峰与文献^[35]报道完全相符。4N-TiO₂ 的 XRD 衍射峰的 2θ 角分别为 25.3°、37.8°、48.1°、54.3°、55.1°,

对应 TiO₂ 锐钛矿相的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)晶面衍射峰。27.4°、36.1°、41.2°、56.7°几个弱峰对应的金红石相的(110)、(101)、(111)、(220)晶面的衍射峰。通过与 4N-TiO₂ 和 MIL-125 的 XRD 图谱对比,复合材料的 XRD 图上具有两者的特征衍射峰,且位置基本没有发生变化,表明复合材料为 MIL-125 外层包覆了 4N-TiO₂,与文献[32]报道类似。表明成功地制备出复合材料 MIL-125/4N-TiO₂。

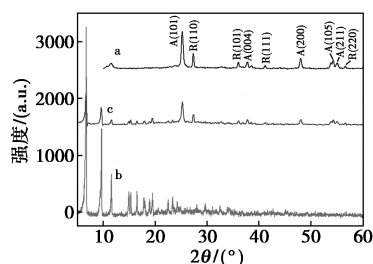
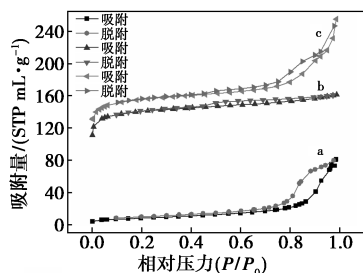


图 5 样品的 XRD 图

[(a) 4N-TiO₂; (b) MIL-125; (c) MIL-125/4N-TiO₂]

2.4 N₂ 吸附-脱附表征分析

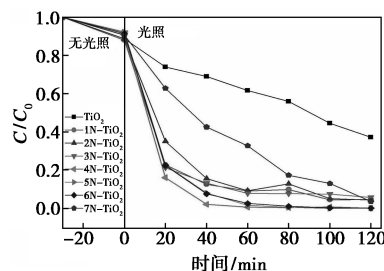
对复合材料进行 N₂ 吸附-脱附的表征,见图 6。由 BET 法测得 4N-TiO₂ 的比表面积为 30.82m²/g, MIL-125 比表面积 555.97m²/g,所制备复合材料 MIL-125/4N-TiO₂ 的比表面积为 611.63m²/g。复合材料的比表面积远大于单纯的 4N-TiO₂。表明复合材料的吸附性能得以明显提高。

图 6 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线[(a) 4N-TiO₂; (b) MIL-125; (c) MIL-125/4N-TiO₂]

2.5 光催化活性分析

由图 7 可知,光照 120min 后,单纯的 TiO₂ 降解率为 60%,而掺杂有 N 元素的 TiO₂ 复合材料的光催化降解率均在 95%以上。随着掺杂 N 的比例增加,催化剂的光催化性能也不断增强,但随着 N 掺杂比例高于 4:1 时,N 掺杂 TiO₂ 催化剂的效果开始减弱,N 的含量增加而 TiO₂ 含量不断减少,使得催化剂的活性减弱。但其性能仍高于 TiO₂,通过比较各掺杂比例 x N-TiO₂ 的降解率与时间关系图,可

知掺杂有 4N 的 TiO₂ 效果最佳。

图 7 掺杂不同比例 N 元素的 TiO₂ 降解性能

将 4N-TiO₂ 与 MIL-125 以不同质量比复合得到 MIL-125/4N-TiO₂ 复合材料,吸附及降解性能见图 8。由图 8(a) 可看出, $m(\text{MIL-125}):m(4\text{N-TiO}_2)=0.5:1,1:1,2:1,3:1,4:1,5:1$ 时,吸附量分别为 54.6%、55.2%、54.4%、63.7%、55.4%、59.5%。MIL-125 的大比表面积及孔洞吸附作用提高了复合材料的吸附性能,R6G 在暗反应阶段发生了强烈的吸附作用。其中吸附性能最好的比例为 3:1,吸附率可达 63.7%。随着掺杂过量的 MIL-125,吸附 R6G 的量降低,表明过量的 MIL-125 会影响复合材料的吸附性能,故 MIL-125 的含量不宜过高。由图 8(b) 可知,通过 120min 的光照降解, MIL-125/4N-TiO₂ 掺杂比例为 1:1 时,降解效果最佳,其降解率为 98.12%。负载适量的 MIL-125 能够提高 4N-TiO₂ 的光催化活性。这可能是由于,复合材料高的比表面积以及更高效的光生电子与光生空穴的分离协同作用增强了光催化性能,因 MIL-125 表面被吸附了更多的 R6G 分子,加速了质量传递过程。

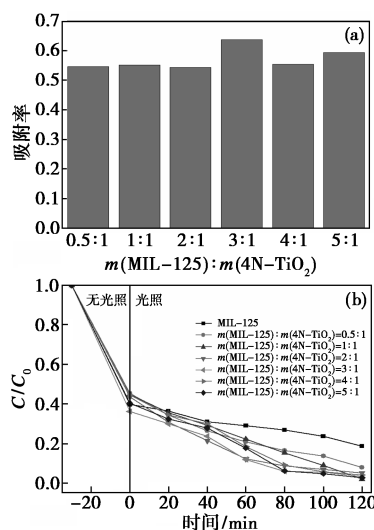


图 8 样品的吸附(a)及降解(b)性能

2.6 不同反应条件对光催化降解的影响

2.6.1 R6G 浓度的影响

图 9 为 R6G 浓度对光催化降解的影响。实验选取浓度 1、3、5、7、10mg/L 的 R6G 溶液各 45mL, 催化剂用量为 0.03g。经过 120min 后, 降解率分别为 97.06%、97.75%、98.12%、89.69%、89.13%。随着 R6G 溶液浓度的增大, 其降解率先增加再降低。由于催化剂用量有限, 加之初始浓度过高的 R6G 被吸附在催化剂表面, 导致光活性位点减少, 激发产生的光生电子数减少, 光催化能力下降^[36]。

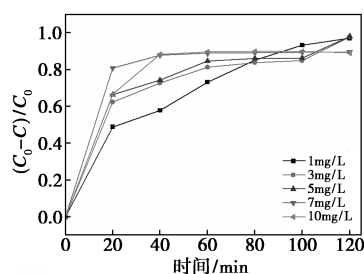


图 9 R6G 浓度对光催化降解的影响

2.6.2 催化剂用量的影响

图 10 为催化剂用量对光催化降解的影响。实验中固定 R6G 浓度为 5mg/L, 选取催化剂用量分别为 0.33、0.67、1.00g/L。经过 120min 后, 降解率分别为 93.45%、98.12%、87.38%。随着催化剂用量的增加, 降解率先增大再减小。一定范围内, 催化剂量的增加, 使得被光激发产生的光生电子与空穴增加, 产生的 $\cdot\text{O}_2^-$ 与 $\cdot\text{OH}$ 量增加, 降解效率得到提升。但随着催化剂用量进一步增加, 由于过量的催化剂影响光透射到溶液中, 使得降解率下降^[37]。

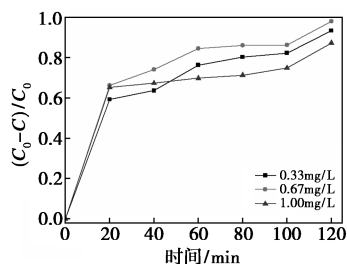


图 10 催化剂用量对光催化降解的影响

2.6.3 pH 对光催化反应的影响

图 11 为 pH 对光催化降解的影响。实验中通过 0.1mol/L NaOH 和 0.1mol/L HCl 调节 pH, 选取 pH=2、4、7、10、12 为初始溶液的 pH。其他条件不变的情况下, 研究 pH 对光催化剂降解 R6G 的影响。从图 11 可知, 在不同 pH 条件下光催化效果为: 中性>酸性>碱性。中性条件下, MIL-125/4N-

TiO₂ 中的光生电子 e^- 和光生空穴 h^+ 被入射光激发到不同位点, 分别与催化剂表面的分子态氧和 H₂O 形成 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$, 这些 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 能够把 R6G 氧化生成小分子的 H₂O 和 CO₂, 达到降解的目的, 同时由于 MIL-125 的吸附能力, 能够将 R6G 吸附到表面, 使得催化剂表面 R6G 浓度增加, 使降解加速; 酸性条件下, 催化剂表面的 h^+ 与 H₂O 作用得到 $\cdot\text{OH}$ 与 H^+ , 使得 e^- 快速迁移至催化剂表面与分子态氧反应, 抑制了光生电子与空穴的复合, 由于强酸破坏了 MIL-125 的结构^[29], 使得复合材料无法吸附 R6G, 但由于酸性条件下, 加速了电子与空穴分离, 所以也具有很好的光降解效果; 碱性条件下, 由于催化剂表面带负电, 使得光生电子的脱出功增加, 不利于电子到达表面, 同时会捕捉空穴, 不利于分解反应的进行, 光催化效果最差。

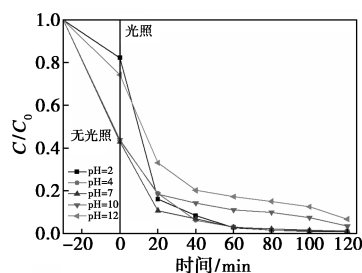


图 11 pH 对光催化降解的影响

2.7 降解作用分析

光反应降解过程中, 反应液由初始的橙色降解为无色, 催化剂由白色粉末变为溶液颜色, 证明催化剂吸附了大量的目标降解分子发生色变, 经光照降解, 催化剂最终恢复到最初的白色。说明光催化是先吸附再降解的过程。将反应结束后的催化剂 MIL-125/4N-TiO₂ 进行回收, 烘干, 对其进行红外检测, 如图 12 所示。通过对反应前后催化剂的红外特征峰分析发现, 所制备的光催化剂反应前后特征峰位置没有发生偏移, 也没有出现新的峰。表明, 催化剂能够将 R6G 降解而不是简单的物理吸附。

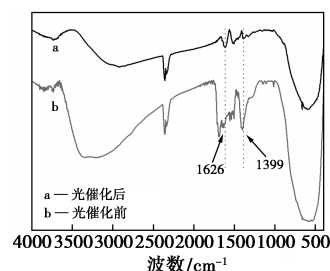


图 12 光催化剂前(b)后(a)红外谱图

3 结论

通过凝胶-溶胶法、水热法分别制备了 4N-TiO₂ 和 MIL-125。通过配位自组装在制备 MIL-125 的过程中加入 4N-TiO₂, 成功合成了 MIL-125/4N-TiO₂。通过 XRD、SEM、BET 等表征手段对所得复合材料的晶型、形貌以及比表面积进行了分析, 1.5 μm 大小的 MIL-125 由表面平滑变得粗糙, 大小为 20 nm 的 4N-TiO₂ 颗粒复合到 MIL-125 的表面。通过在 500 W 汞灯照射下, 对其光催化降解模拟有机染料化合物 R6G 进行了研究。研究表明, MIL-125/4N-TiO₂ 具有很好的光催化效果, 能够高效降解 R6G 分子。其中 $m(\text{MIL-125}):m(4\text{N-TiO}_2)=3:1$ 时, 吸附效率最高, 可达 63.7%, $m(\text{MIL-125}):m(4\text{N-TiO}_2)=1:1$ 时, 光催化降解 R6G 活性最高, 120 min 后降解率可达 98.12%。通过对光催化降解条件的研究发现, 催化剂用量为 0.67 g/L, R6G 浓度 5 mg/L, pH=7 的条件下, 降解效率最高, 可达 98.12%。

参考文献

- [1] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1/3): 70-80.
- [2] Gupta V K, Kumar R, Nayak A, et al. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2013, 193/194(6): 24-34.
- [3] Mahmoodi N M, Salehi R, Arami M, et al. Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems[J]. Desalination, 2011, 267(1): 64-72.
- [4] 董泽民. 纳米复合界面的构筑及其在光催化中应用的研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2014.
- [5] Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1993, 93(1): 341-357.
- [6] Hoffmann M R, Choi W, Bahnemann D W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- [7] Zhu J, Deng Z, Chen F, et al. Hydrothermal doping method for preparation of Cr³⁺-TiO₂, photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr³⁺[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2006, 62(3/4): 329-335.
- [8] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(51): 13669-13679.
- [9] Yadav H M, Kolekar T V, Pawar S H, et al. Enhanced photocatalytic inactivation of bacteria on Fe-containing TiO₂ nanoparticles under fluorescent light[J]. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 2016, 27(3): 2103-2108.
- [10] Martha S, Das D P, Biswal N, et al. Facile synthesis of visible light responsive V₂O₅/N/S-TiO₂ composite photocatalyst: enhanced hydrogen production and phenol degradation[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(22): 10695-10703.
- [11] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269-71.
- [12] Hang N T P, Truong N D, Nguyen L T, et al. Enhancement of the visible light photocatalytic activity of vanadium and nitrogen co-doped TiO₂ thin film[J]. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 2016, 25(4).
- [13] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269-271.
- [14] Yasushige Kuroda, Toshinori Mori, Kazunori Yagi, et al. Preparation of visible-light-responsive TiO_{2-x}N_x photocatalyst by a sol-gel method: analysis of the active center on TiO₂ that reacts with NH₃[J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2005, 21(17): 8026-8034.
- [15] Horst K, Shanmugasundaram S, Marcin J A, et al. A low-band gap, nitrogen-modified titania visible-light photocatalyst[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(30): 11445-11449.
- [16] Yang K, Dai Y, Huang B. Study of the nitrogen concentration influence on N-doped TiO₂ anatase from first-principles calculations[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(32): 12086-12090.
- [17] Sun S, Sun M, Fang Y, et al. One-step in situ calcination synthesis of g-C₃N₄/N-TiO₂ hybrids with enhanced photoactivity[J]. RSC Advances, 2016, 6(16).
- [18] Bhirud A P, Sathaye S D, Waichal R P, et al. In-situ preparation of N-TiO₂/graphene nanocomposite and its enhanced photocatalytic hydrogen production by H₂S splitting under solar light[J]. Nanoscale, 2015, 7(11): 5023-34.
- [19] Zhao D, Timmons D J, Yuan D, et al. Tuning the topology and functionality of metal-organic frameworks by ligand design[J]. Accounts of Chemical Research, 2011, 44(2): 123-33.
- [20] Chae H K, Siberio-Pérez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. Nature, 2004, 427(6974): 523-527.
- [21] Seo J S, Whang D, Lee H, et al. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis[J]. Nature, 2000, 404(6781): 982-926.
- [22] Deng H, Doonan C J, Furukawa H, et al. Multiple functional groups of varying ratios in metal-organic frameworks[J]. Science, 2010, 327(5967): 846-850.
- [23] Chen B, Xiang S, Qian G. Metal-organic frameworks with functional pores for recognition of small molecules[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(8): 1115-1124.
- [24] Kurmoo M. Magnetic metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1353-1379.
- [25] Wang C, Lin W. Diffusion-controlled luminescence quenching in metal-organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(12): 4232-4235.
- [26] Ma Z, Moulton B. Recent advances of discrete coordination complexes and coordination polymers in drug delivery[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2011, 255(15/16): 1623-

- 1641.
- [27] Bhakta R K, Herberg J L, Jacobs B, et al. Metal-organic frameworks as templates for nanoscale NaAlH_4 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(37): 13198-13199.
- [28] Zheng N, Bu X, Feng P. Synthetic design of crystalline inorganic chalcogenides exhibiting fast-ion conductivity [J]. *Nature*, 2003, 426(6965): 428-432.
- [29] Kuppler R J, Timmons D J, Fang Q R, et al. Potential applications of metal-organic frameworks [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, 253(23/24): 3042-3066.
- [30] 陈琪, 费霞, 何琴琴, 等. MIL-101/P25 复合材料的制备及光催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2014, 30(5): 993-1000.
- [31] 武其亮. 掺杂介孔二氧化钛及与有机聚合物、钛基 MOF 复合材料的制备和可见光催化性质 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [32] Jin D, Xu Q, Yu L, et al. Photoelectrochemical detection of the herbicide clethodim by using the modified metal-organic framework amino-MIL-125(Ti)/ TiO_2 [J]. *Microchimica Acta*, 2015, 182(11/12): 1885-1892.
- [33] Carp O, Patron L, Diamandescu L, et al. Thermal decomposition study of the coordination compound $[\text{Fe}(\text{urea})_6](\text{NO}_3)_3$ [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 390(1/2): 169-177.
- [34] Wu P Y, Jiang Y P, Zhang Q Y, et al. Comparative study on arsenate removal mechanism of MgO and MgO/TiO_2 composites: FT-IR and XPS analysis [J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(3): 2878-2885.
- [35] Danhardi M, Serre C, Frot T, et al. A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(131): 10857-10859.
- [36] 高濂. 纳米氧化钛光催化材料及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社材料科学与工程出版中心, 2002.
- [37] 孙奉玉, 吴鸣, 李文钊, 等. 二氧化钛的尺寸与光催化活性的关系 [J]. *催化学报*, 1998, 19(3): 229-233. 收稿日期: 2017-06-01
修稿日期: 2017-07-24

(上接第 206 页)

- [9] Wang H, Skeldon P, Thompson G, et al. Synthesis and characterization of molybdenum disulphide formed from ammonium tetrathiomolybdate [J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 32(2): 497-502.
- [10] Chhowalla M, Amaratunga G A. Thin films of fullerene-like MoS_2 nanoparticles with ultra-low friction and wear [J]. *Nature*, 2000, 407(6801): 164-167.
- [11] Sen R, Govindaraj A, Suenaga K, et al. Encapsulated and hollow closed-cage structures of WS_2 and MoS_2 prepared by laser ablation at $450 \sim 1050^\circ\text{C}$ [J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 340(3): 242-248.
- [12] 傅重源, 邢淞, 沈涛, 等. 水热法合成纳米花状二硫化钼及其微观结构表征 [J]. *物理学报*, 2015, 64(1): 204-209.
- [13] 宋也黎, 李国伟, 晋跃, 等. 水热法合成花状 MoS_2 纳米粉及其摩擦学性能 [J]. *机械工程材料*, 2011(6): 49-52.
- [14] Ye L, Guo W, Yang Y, et al. Directing the architecture of various MoS_2 hierarchical hollow cages through the controllable synthesis of surfactant/molybdate composite precursors [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(25): 6331-6337.
- [15] Vanchura B A, He P, Antochshuk V, et al. Direct synthesis of mesostructured lamellar molybdenum disulfides using a molten neutral n-alkylamine as the solvent and template [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(41): 12090-12091.
- [16] 曾颖峰, 蒋晓明, 陈月珠. 表面活性剂对制备纳米 MoS_2 颗粒的影响 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2001, 17(4): 55-58.
- [17] Sheng B B, Liu J S, Li Z Q, et al. Effects of excess sulfur source on the formation and photocatalytic properties of flower-like MoS_2 spheres by hydrothermal synthesis [J]. *Materials Letters*, 2015, 144: 153-156.
- [18] Tian Y, He Y, Zhu Y. Low temperature synthesis and characterization of molybdenum disulfide nanotubes and nanorods [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 87(1): 87-90. 收稿日期: 2017-06-19
修稿日期: 2018-07-13

(上接第 209 页)

参考文献

- [1] 王策. 有机纳米功能材料: 高压静电纺丝技术与纳米纤维 [M]. 北京: 科学出版社, 2011, 4-28.
- [2] 马贵平, 方大为, 刘洋, 等. 电纺丝制备纳米纤维及其应用 [J]. *材料科学与工程学报*, 2012, 30(2): 312-323.
- [3] Theron S A, Zussman E, Yarin A L. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions [J]. *Polymer*, 2004, 45(6): 2017-2030.
- [4] Kim G H, Cho Y S, Wan D K. Stability analysis for multi-jets electrospinning process modified with a cylindrical electrode [J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(9): 2031-2038.
- [5] Ramakrishnan R, Gimbin J, Samsuri F, et al. Needleless electrospinning technology—an entrepreneurial perspective [J]. *Indian Journal of Science & Technology*, 2016, 9(15): 1-11.
- [6] Yarin A L, Zussman E. Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers [J]. *Polymer*, 2004, 45(9): 2977-2980.
- [7] Liu Y, He J H. Bubble electrospinning for mass production of nanofibers [J]. *International Journal of Nonlinear Sciences & Numerical Simulation*, 2007, 8(3): 393-396.
- [8] Wang X, Niu H, Lin T, et al. Needleless electrospinning of nanofibers with a conical wire coil [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2009, 49(8): 1582-1586.
- [9] Jiang G, Zhang S, Qin X. High throughput of quality nanofibers via one stepped pyramid-shaped spinneret [J]. *Materials Letters*, 2013, 106(106): 56-58.
- [10] Niu H, Wang X, Lin T. Needleless electrospinning; influences of fibre generator geometry [J]. *Journal of the Textile Institute Proceedings & Abstracts*, 2012, 103(7): 787-794.
- [11] Niu H T, Lin T, Wang X G. Needleless electrospinning (1), a comparison of cylinder and disk nozzles [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(6): 3524-3530.
- [12] Wang X, Niu H, Wang X, et al. Needleless electrospinning of uniform nanofibers using spiral coil spinnerets [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012(10): 1-3. 收稿日期: 2017-05-19
修稿日期: 2018-07-03