

静电纺丝纳米纤维催化剂在环境治理中的应用进展

陈文杰 陈 曼 周向阳 尹国强 丁 姣*

(仲恺农业工程学院化学化工学院, 广州 510225)

摘 要 静电纺丝纳米纤维催化剂具有较高的催化活性且易回收再利用, 已广泛地应用于环境治污, 具有一定的应用前景。简述静电纺丝纳米纤维催化剂的制备方法, 分析了纤维膜孔径大小、纤维立体结构等纤维形貌结构对纳米纤维催化剂催化性能的影响, 详细论述了纳米纤维催化剂在光催化降解、电催化降解以及类 Fenton 反应催化降解等环境治污领域的应用研究进展。

关键词 静电纺丝, 纳米纤维, 催化剂, 环境治理

Progress of the application of electrospinning nanofiber catalyst in environmental treatment

Chen Wenjie Chen Man Zhou Xiangyang Yin Guoqiang Ding Jiao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agricultural and Engineering, Guangzhou 510225)

Abstract Electrospinning nanofiber catalyst with high catalytic activity and easily recycled has been widely used in the field of environmental pollution control, which has good prospects for development. The preparing methods of electrospinning nanofiber catalyst were introduced and the effects of fiber pore size, fiber stereoscopic structure and other fiber morphology on the catalytic performance were analyzed. And then, current status and progress of the applications of catalysts in environmental pollution control, such as photocatalytic degradation, electrocatalytic degradation and like-Fenton reaction degradation were summarized.

Key words electrospinning, nanofiber, catalyst, environmental treatment

当前, 工业生产中排放的污染物对人类的健康造成了严重威胁。为此, 对污染物起阻隔、吸附作用的新型材料被广泛地应用于环境治理^[1]。但是, 这些材料并不能真正地降解污染物, 而是将污染物粘附在材料中, 待达到吸附-脱附平衡亦可能再次释放到环境中。催化降解技术是在室温下, 将合适的催化剂与氧化剂、还原剂或者其他降解有机质组成催化降解系统, 并用该系统将污染物催化降解为无害的物质再排放到环境中, 它的应用能够有效地处理环境污染。

静电纺丝纳米纤维催化剂是以具有催化活性的

物质为纺丝原料, 运用静电纺丝法制备的具有催化功能的纳米纤维膜。它具有较大的比表面积和较高的孔隙率, 可降低污染物透过纤维膜时的阻力, 并有效解决传统催化剂活性位点少、反应物间接接触不良的问题。同时, 纳米纤维催化剂具有纤维成型的特点, 使得催化反应可控可调, 从而有效地降低回收利用的难度。笔者介绍了静电纺丝纳米纤维催化剂的制备方法以及纤维形貌特征对其催化性能的影响, 综述了纳米纤维催化剂作为光催化剂、电催化剂和类 Fenton 催化剂在环境治污领域中的应用及研究进展。

基金项目: 广东省科技计划(2017B020216004); 广东省公益研究与能力建设专项(2014B030303004); 广东省普通高校青年创新人才项目(KA1705081); 广东省联合培养研究生示范基地项目(粤教研函[2016]39号); 广东大学生科技创新培育专项资金(“攀登计划”专项资金)项目(pdjh2019a0240); 研究生科技创新基金资助项目(KJCX2018008); 大学生创新创业训练计划项目(201621014223); 也乐科技创新基金项目(YL201806); 大学生创新基金项目(2018A23)

作者简介: 陈文杰(1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为功能高分子材料。

联系人: 丁姣(1982-), 女, 副教授, 主要研究方向为废弃物利用、功能高分子材料。

1 纤维催化剂的制备

静电纺丝纳米纤维催化剂的制备通常是以具有催化活性的金属盐溶液和高聚物助纺剂混合制成的前驱体纺丝液,然后在高压电场的作用下拉丝成纤维,最后通过高温煅烧的方式氧化金属盐和去除高聚物助纺剂。针对不同的污染物选择不同的纺丝原料,可有效地催化降解污染物。例如,利用钒氧化物催化氯苯等挥发性有机物的氧化降解的能力^[2]和TiO₂复合材料较强的酸性和吸附能力^[3],Chen等^[4]在静电纺丝前驱液中添加乙酰丙酮氧钒[VO(acac)₂]和钛酸四异丙酯[Ti(OiPr)₄],形成含钒量不同的纳米纤维,经高温煅烧后制备得V/TiC复合纳米纤维。高温下,含钒纤维中的纳米粒子可能会因烧结而发生团聚,导致纤维比表面积下降而孔径增加,在结构上的优势不如纯TiC纳米纤维。但是,煅烧时钒氧化物纳米粒子在纤维上生成,可赋予纤维催化丙酮氧化降解的能力。实验表明,钒含量为10%(wt,质量分数)的TiC纳米纤维对丙酮等挥发性有机物的催化降解率达90%,性能优于未掺钒纳米纤维催化剂。

由于钙钛矿型锰氧化物(La_{1-x}Sr_xMnO₃)具有大量晶格氧原子,能够作为催化剂选择性地催化CO和CH₄氧化降解^[5]。Huang等^[6]以聚乙烯吡咯酮(PVP)为助纺剂,通过添加一定量的硝酸铜、硝酸铈、醋酸锰制备静电纺丝前驱体纺丝液,制成复合纳米纤维,然后高温煅烧除去PVP制得钙钛矿型锰氧化物纳米纤维(LSMO-f)。对比纳米粒结构LSMO-p,LSMO-f的比表面积和孔隙率分别是它的35倍、9倍,达到15.02m²/g、0.036cc/g。在对CO、CH₄的催化降解试验中,LSMO-f表现的催化活性始终高于LSMO-p,其中LSMO-f在400℃下即能对CO进行完全转化,而LSMO-p则需要500℃。可见,材料的形貌对催化性能起着重要的作用。

2 纤维形貌对催化性能的影响

2.1 纤维膜孔径大小

纤维催化剂孔径的大小直接影响纤维的比表面积和孔隙率的大小,从而影响其催化活性。微孔结构容易使气体污染物被隔绝在纤维膜表面而无法穿透纤维催化剂的内孔,极大地限制催化剂对污染物的催化活性;大孔结构的纤维催化剂则存在与污染物接触不紧密、不充分的问题,致使它们在松散接触

状态下表现不出最佳的催化性能;而介孔结构的纳米纤维催化剂的催化性能较好。Zhan等^[7]制备了一种掺SiO₂的介孔TiO₂纳米纤维,400℃煅烧后使TiO₂纳米粒度降至5nm,且在纤维表面发现了3~4nm的蠕虫状孔洞^[8],这些孔洞可以使甲苯分子充分地连接在纤维的活性位点上,提高该纤维催化剂与甲苯的接触机率,而介孔结构使纤维催化剂的比表面积明显提高,因此该纤维催化剂能够整体上将甲苯的降解率提高至90%。

污染物透过孔径较小的纳米纤维膜时阻力较大,从而影响传质效应,致使催化性能受到一定限制。制备多层大/介孔纤维结构可延长污染物透过路径并降低透过阻力,提高纤维催化剂的催化活性和降解污染物的效率。Nie等^[9]制备了一种具有多层大/介孔结构的Pt/TiO₂纳米纤维膜,通过扫描电镜观察到纤维上遍布许多由纳米纤维交织成的几十到几百纳米之间的不规则狭缝状大孔。在催化甲醛氧化降解试验中,该多层大/介孔结构的纳米纤维催化剂在20min内使甲醛浓度由原来的140ppm降至20ppm,降解效率达85.71%,而普通结构的Pt/TiO₂纳米纤维催化剂则需要45min以上才能达到同样的催化效果。

Lee等^[10]制得一种具有特殊三维大孔结构的新型静电纺掺杂La、Sr的钙钛矿纳米纤维催化剂。该纤维催化剂具有多层、多孔的独特矩阵形态结构,当气体污染物透过时能多次与活性位点接触。在催化煤烟降解时,这些独特的孔隙结构能够充分地捕捉煤烟,使催化煤烟氧化的活化能低于同类颗粒状催化剂的50%左右,从而提高纤维催化剂的催化活性。

2.2 纤维立体结构

静电纺丝纳米纤维膜是一种光滑多孔的宏观二维材料。其微观上表现为一系列细长、无珠结、连通性好的纤维层叠排列,是一种具备微观三维结构的材料。从微观三维结构上设计改良,能够使纤维具有更大的比表面积、更多的活性位点和更好的连通性,从而提高纳米纤维催化剂的催化活性。目前,已有大量设计改良纤维形态的手段,如利用牺牲模板法制备中空纤维^[11]、利用同轴共纺法制备壳核结构纤维^[12]以及浸渍法制备海胆状纤维^[13]。

Das等^[14]利用高温煅烧牺牲模板的方法制备了一种双金属氧化物Zn₂SnO₄中空状纳米纤维,随着中空结构的形成,纤维表面变得随机多孔,具有更多对污染物的吸附位点及光催化活性位点。研究表

明,该中空状 Zn_2SnO_4 纳米纤维催化剂对亚甲基蓝、刚果红等有机染料的去除率达 92% 以上。

Zhan 等^[15] 通过同轴静电纺丝技术,以磁性 Fe_2O_3 为核、 $\text{Ti}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_2$ 为壳,制备了一种具有核壳结构的 $\text{Fe}@\text{TiSi}$ 纳米纤维催化剂。其中 Si 的掺杂拓展了该催化剂对光的吸收范围,以磁性 Fe_2O_3 为核便于纤维催化剂的回收再利用。在对亚甲基蓝的催化降解试验中发现,0.2g/L 的 $\text{Fe}@\text{TiSi}$ 纳米纤维膜在光照下,60min 后对 1mg/L 的亚甲基蓝溶液去除率达 86.8%~71.1%,75min 后去除率接近 100%。

Cao 等^[16] 制备了一种具有 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ 异质结构的纳米纤维催化剂, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米片均匀地嵌附在 TiO_2 纳米纤维表面形成海参状纤维结构,使得被激发出的电子从 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米片向 TiO_2 纤维中流动,提高了载流子的寿命,有利于提高光活性。在紫外-可见光光谱测试中显示,纯 TiO_2 纳米纤维仅在紫外光区表现基本吸收,而 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ 纳米纤维催化剂具有的异质结构可在 400~600nm 可见光范围内表现出较强的吸收作用,且吸收强度随着 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米片嵌附密度的增加而增加。在对罗丹明 B 催化降解试验中发现,该新型异质结构的纳米纤维催化剂对罗丹明 B 的催化降解活性随 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米片嵌附密度的增加而增加,7h 内能够达到 90% 的降解率,且循环活化使用 5 次仍然保持较好的催化活性。

3 应用于环境治理中的纳米纤维催化剂

3.1 纳米纤维光催化剂

光催化降解是光催化剂在接受光能后催化污染物转化为无机物的过程^[17]。 TiO_2 是目前普遍使用的光催化剂之一,但仍然存在以下诸多不足:(1)在光催化过程中 TiO_2 颗粒会出现团聚现象,影响其与污染物的接触;(2)颗粒粉末状催化剂在反应中难以控制、难以分离回收;(3) TiO_2 具有较宽的能隙(3.2eV),仅能被 387nm 以下的紫外光辐照激发,且其光生电子空穴对容易再次复合从而严重影响它的催化效果^[18];(4)传统颗粒粉末状的 TiO_2 多用于污水处理,难以实现对空气污染物的催化降解。

静电纺丝纳米纤维光催化剂的应用打破了传统 TiO_2 催化剂使用的局限性:(1)静电纺丝纤维成型可避免 TiO_2 团聚现象的发生,且容易回收活化再利用;(2)纤维薄膜比表面积大、孔隙率高、透气性好,制备的纳米纤维光催化剂可应用于降解空气中

的有机污染物;(3)可以 WO_3 、 ZnO 和 Fe_2O_3 等多种半导体金属氧化物为纺丝原料制备成纳米纤维光催化剂,拓宽了光催化剂的吸光范围,提高了催化活性^[19]。Lee 等^[20] 选择了 WO_3 作为纤维催化剂的基体, WO_3 的宽能隙(2.4~2.8eV)保证了它在可见光下具有较好的催化活性。研究中,他们还将 PbO 均匀地负载在 WO_2 纳米纤维上,以增加纤维催化剂整体的电荷分离效率和总表面积,使其光催化性能有显著的提高。实验发现,负载 PbO 的纤维催化剂的对亚甲基蓝的降解效率是未负载的两倍,高达 85%。

在提高 TiO_2 光催化剂的催化活性措施中,向 TiO_2 光催化剂中添加功能性碳质材料作为敏化剂,可以提高其对可见光的吸收范围^[21],如掺杂贵金属材料可有效抑制光生电子空穴对的复合^[22]。Zhang 等^[23] 制备了一种嵌入 Ag 纳米粒子的 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 核壳结构纳米纤维光催化剂。Ag 纳米粒子均匀地嵌入碳壳纤维上,在光催化反应发生时,石墨碳受到可见光的激发将电子转移到 TiO_2 导电带,Ag 纳米粒子可在导电带捕获电子且能抑制光生电子空穴对的复合,从而提高该纳米纤维的光催化活性。在光催化降解试验中发现, $\text{TiO}_2@\text{C}/\text{Ag}$ 纳米纤维膜对罗丹明 B 的催化降解率 6h 内可达到 91%,高于未掺杂 Ag 纳米粒子的 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 纳米纤维膜(80%),是纯 TiO_2 纳米纤维催化降解率的 8.3 倍。

纳米纤维光催化剂的发展,使原本只能应用于污水处理的光催化反应,也逐渐在光催化降解空气污染物领域中兴起。例如,宁伟伟^[24] 成功地将自制的石墨烯量子点(GQDs)自组装到静电纺丝 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米纤维上,量子点的掺入使复合纳米纤维在 320nm 附近的紫外区本征吸收的基础上进一步拓宽到 420nm 附近的可见光区吸收,提高了复合纤维薄膜可见光光催化活性。研究表明,GQDs/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米纤维催化剂在波长大于 400nm 的可见光照射下对甲醛气体的催化降解效率达到 70%,远大于 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米纤维表现的 20% 催化甲醛降解率。在进一步研究中发现,将 Ag 颗粒均匀地沉积在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米纤维表面,其可见光吸收范围可拓宽至 550nm。光催化试验中发现,Ag/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米纤维催化剂在波长大于 400nm 的可见光照射下对甲醛气体的催化降解效率可达到 90%。

3.2 纳米纤维电催化剂

电催化有机污染物氧化降解主要应用于有机废水处理中,其可控性高、催化效果好,且可避免二次

污染。电催化剂的作用机理主要分为以下两种:(1)促使有机污染物与电极表面接触直接发生催化氧化反应^[25]; (2)催化电极通过催化 H_2O 、 O_2 等分解为强氧化基团($\cdot\text{OH}$ 、 O_3),以氧化降解水中的污染物^[26]。在电催化装置中,具有好的阳极是提高电催化活性的关键。目前制备阳极的方法主要有热分解法^[27]、溶胶-凝胶法^[28]和电沉积法^[29]。这些方法制备的电极虽然具有相对好的催化活性,但同时也容易出现龟裂现象,影响电极的使用寿命,增加实际应用成本。而通过静电纺丝技术制备的纳米纤维材料具有均匀、连通性好的微观形貌,且具有较大的比表面积和孔隙率等特征,可为废水中的有机污染物与活性物质的接触提供更多的机会,进一步提高电催化性能。

陶翠^[30]在分别对比 Sn、Co、Fe、Mn 和 Cu 等 5 种金属氧化物纳米纤维的电催化刚果红、苯酚、亚甲基蓝溶液氧化降解活性中发现, SnO_2 纳米纤维电极能够吸附有机污染物,且能直接与其发生电化学反应,降解效率高于其他通过产生活性基团(OH 、 O_3 等)来达到降解有机废水目的的纳米纤维电催化剂。在进一步研究中发现,以 SnO_2 电极为主要电极,通过掺杂 Co、Fe 金属来改善 SnO_2 电极的电催化性能,使其对亚甲基蓝废水脱色率达到 90% 以上,化学需氧量(COD)、总有机碳分析(TOC)分别降低了 57%、70%。

3.3 纳米纤维类 Fenton 催化剂

目前常用的 Fenton 试剂是由亚铁离子(Fe^{2+})和过氧化氢(H_2O_2)组成,在 Fe^{2+} 的催化作用下, H_2O_2 被还原成具有强氧化性的羟基自由基($\text{OH}\cdot$),进而可快速有效地对水中有机污染物进行氧化降解。由于 Fenton 降解反应具有高降解性能、操作简单和无毒性等优点,已得到了广泛的研究,但其操作成本高、pH 范围小、催化剂(Fe^{2+})回收再利用困难等问题大大限制了实际应用。针对传统 Fenton 催化剂的不足,研究者们利用过渡金属氧化物或硫化物作为羟基释放催化剂,催化 H_2O_2 快速产生大量羟基自由基来氧化降解水中的有机污染物^[31]。

静电纺丝纳米纤维具有多层、多孔结构,是制备高活性催化剂的良好材料,且催化剂纤维成型后能较好地回收再利用,从而提高循环利用率避免对水体造成二次污染。Wang 等^[32]结合静电纺丝技术和水热法,将 MnO_2 负载于电纺 SiO_2 纳米纤维表面制备新型类 Fenton 纳米纤维催化剂。研究表明,该种催化剂结合 H_2O_2 能够以 0.0865min^{-1} 的降解速

率,40min 内降解污水中 95% 的亚甲基蓝。Nie 等^[33]结合静电纺丝技术和水热法制备了 PAN/CuS 复合纳米纤维膜,并在 H_2O_2 的存在下作为催化亚甲基蓝降解的类 Fenton 催化剂。研究表明,该催化剂对亚甲基蓝的催化降解率达 94.8%,且在循环使用 5 次后仍能保持 80% 的高催化降解率。

研究者发现,铜离子亦具有作为 Fenton 催化剂的功能,且 Fe 与 Cu 之间的正协同效应,可提高催化剂的催化性能,目前 Fe/Cu 双金属纳米颗粒作为 Fenton 催化剂已成为研究热点^[34]。Wang 等^[35]通过静电纺丝技术和原位合成法制备 Fe/Cu 双金属碳纳米纤维催化剂,拟催化污水中偶氮染料有效降解。研究表明,该纤维催化剂的催化性能明显优于单金属碳纳米纤维,其 1h 内对 100mg/L 酸性橙 II 降解率可高达 97.7%。该催化剂还具有较宽的 pH 适用范围(2~10),良好的稳定性和可恢复性,循环试验 5 次仍具较好的活性。

4 前景与展望

通过静电纺丝技术制备的纳米纤维催化剂具有催化活性位点多、吸附固定性能好,以及易回收再利用等优点,通过调整纺丝装置、优化纺丝参数和改良实验方案等方式可制备不同形貌结构的纳米纤维催化剂,以期进一步提高其催化性能。目前,静电纺丝纳米纤维催化剂已作为光催化剂、电催化剂、Fenton 催化剂应用于环境治理领域,对环境污染物的降解进行有效的催化降解。然而,在实际的应用中其仍存在挑战:第一,静电纺丝纳米纤维宏观上仍是一张薄膜,其力学性能的改善是实际应用的先决条件。在未来研究工作中可以尝试利用大孔纺布支撑的方式来改良纳米纤维膜的综合性能,以期进一步拓展纳米纤维催化剂的应用范畴。第二,纳米纤维催化剂光催化降解污染物多用于污水处理,对降解空气污染物的研究仍处于起步阶段。在未来研究工作中可尝试通过结合功能性有机物质来制备吸附-催化双功能纳米纤维,以期提高其光催化空气污染物降解的能力。第三,静电纺丝纳米纤维催化剂在电催化降解、光电催化降解方面尚未有深入研究,而早有研究介绍纳米纤维催化剂可作为电极材料制备性能较好的染料敏化太阳能电池^[36]。所以,可以参考静电纺丝纳米纤维催化剂在能源电池方面的研究,通过改良制备出具有电催化、光电催化降解污染物活性的纤维催化剂。

参考文献

- [1] Guo Z, Huang J, Xue Z, et al. Electrospun graphene oxide/carbon composite nanofibers with well-developed mesoporous structure and their adsorption performance for benzene and butanone[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 306: 99-106.
- [2] Schimmoeller B, Delaigle R, Debecker D P, et al. Flame-made vs. wet-impregnated vanadia/titania in the total oxidation of chlorobenzene: possible role of VO_x species[J]. Catalysis Today, 2010, 157(1): 198-203.
- [3] Yang M Q, Zhang N, Xu Y J. Synthesis of fullerene-, carbon nanotube-, and graphene- TiO_2 nanocomposite photocatalysts for selective oxidation: a comparative study[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(3): 1156-1164.
- [4] Chen J, Yu X, Zhu X, et al. Electrospinning synthesis of vanadium- TiO_2 -carbon composite nanofibrous membranes as effective catalysts for the complete oxidation of low-concentration acetone[J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 507: 99-108.
- [5] Teng F, Han W, Liang S, et al. Catalytic behavior of hydrothermally synthesized $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ single-crystal cubes in the oxidation of CO and CH_4 [J]. Journal of Catalysis, 2007, 250(1): 1-11.
- [6] Huang K, Chu X, Feng W, et al. Catalytic behavior of electrospinning synthesized $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ nanofibers in the oxidation of CO and CH_4 [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 244: 27-32.
- [7] Zhan S, Yang Y, Gao X, et al. Rapid degradation of toxic toluene using novel mesoporous SiO_2 doped TiO_2 nanofibers[J]. Catalysis Today, 2014, 225: 10-17.
- [8] Ruiz-Rosas R, Bedia J, Rosas J M, et al. Methanol decomposition on electrospun zirconia nanofibers[J]. Catalysis Today, 2012, 187(1): 77-87.
- [9] Nie L, Yu J, Fu J. Complete decomposition of formaldehyde at room temperature over a platinum-decorated hierarchically porous electrospun titania nanofiber mat[J]. Chemcatchem, 2014, 6(7): 1983-1989.
- [10] Lee C, Jeon Y, Hata S, et al. Three-dimensional arrangements of perovskite-type oxide nano-fiber webs for effective soot oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 191: 157-164.
- [11] Choi S H, Ankonina G, Youn D Y, et al. Hollow ZnO nanofibers fabricated using electrospun polymer templates and their electronic transport properties[J]. ACS Nano, 2009, 3(9): 2623-2631.
- [12] Jeon Y, Myung J, Hyun S, et al. Corn-cob like nanofibers as cathode catalysts for an effective microstructure design in solid oxide fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 3966-3973.
- [13] Busacca C, Di Blasi O, Briguglio N, et al. Electrochemical performance investigation of electrospun urchin-like V_2O_5 -CNF composite nanostructure for vanadium redox flow battery[J]. Electrochimica Acta, 2017, 230: 174-180.
- [14] Das P P, Roy A, Tathavadekar M, et al. Photovoltaic and photocatalytic performance of electrospun Zn_2SnO_4 hollow fibers[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203: 692-703.
- [15] Zhan S, Zhu D, Ren G, et al. Coaxial-electrospun magnetic core-shell Fe@TiSi nanofibers for the rapid purification of typical dye wastewater[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(19): 16841-16850.
- [16] Cao T, Li Y, Wang C, et al. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanosheets/ TiO_2 sub-micron fibers heterostructures: in situ fabrication and high visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(19): 6922-6927.
- [17] 田地, 张彭义, 余刚. 挥发性有机物光催化降解研究进展[J]. 上海环境科学, 2000, 19(4): 162-166.
- [18] Zhang X, Zhang F, Chan K Y. The synthesis of Pt-modified titanium dioxide thin films by microemulsion templating, their characterization and visible-light photocatalytic properties[J]. Materials Chemistry & Physics, 2006, 97(2-3): 384-389.
- [19] Li D, Shi W. Recent developments in visible-light photocatalytic degradation of antibiotics[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(6): 792-799.
- [20] Lee H, Kim M, Sohn D, et al. Electrospun tungsten trioxide nanofibers decorated with palladium oxide nanoparticles exhibiting enhanced photocatalytic activity[J]. RSC Advances, 2017, 7(10): 6108-6113.
- [21] Zhang P, Shao C, Zhang Z, et al. TiO_2 @carbon core/shell nanofibers: controllable preparation and enhanced visible photocatalytic properties[J]. Nanoscale, 2011, 3(7): 2943-2949.
- [22] Zhao G, Kozuka H, Yoko T. Sol-gel preparation and photoelectrochemical properties of TiO_2 films containing Au and Ag metal particles[J]. Thin Solid Films, 1996, 277(1-2): 147-154.
- [23] Zhang P, Shao C, Zhang Z, et al. Core/shell nanofibers of TiO_2 @carbon embedded by Ag nanoparticles with enhanced visible photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(44): 17746-17753.
- [24] 宁伟伟. 二氧化钛纳米纤维材料的制备及其对甲醛的光催化降解性能[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [25] Lim B, Jiang M, Yu T, et al. Nucleation and growth mechanisms for Pd-Pt bimetallic nanodendrites and their electrocatalytic properties[J]. Nano Research, 2010, 3(2): 69-80.
- [26] 刘森, 刁伟力, 吴迪, 等. 羟自由基在电极电解过程中的形成规律[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(12): 2223-2226.
- [27] 陈永毅, 唐电, 邵艳群, 等. 不同方法制备的 Ru-Ti-Ir-Ta/Ti 四元涂层钛阳极的比较[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(10): 1843-1847.
- [28] 嵇雷. 溶胶-凝胶法制备 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2008.
- [29] Han G, Zheng L, Wang Y. Preparation and application of pharmaceutical wastewater treatment by praseodymium doped SnO_2/Ti electrocatalytic electrode[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(4): 532-537.