

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024072103 CSTR:32061.14.hjhx.2024072103

张理元, 张玉娇, 刘佳, 等. 吸附-光催化一体的金属有机框架/氟化二氧化钛 (MOFs/F-TiO₂) 纳米复合材料的构建[J]. 环境化学, 2024, 43(12): 4312-4324.

ZHANG Liyuan, ZHANG Yujiao, LIU Jia, et al. Construction of metal organic frameworks/fluorinated titanium dioxide (MOFs/F-TiO₂) nanocomposites with integrated adsorption-photocatalysis performance[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (12): 4312-4324.

吸附-光催化一体的金属有机框架/氟化二氧化钛 (MOFs/F-TiO₂) 纳米复合材料的构建^{*}

张理元^{1,2,3 **} 张玉娇¹ 刘佳¹ 彭茜¹ 董小菲¹
胡毅¹ 应佳欣¹ 刘敏^{1,2,3} 陈艳^{1,2,3} 邓胜连¹

(1. 内江师范学院化学化工学院, 内江, 641112; 2. 果类废弃物资源化四川省高等学校重点实验室, 内江, 641112;
3. 沱江流域特色农业资源四川省科技资源共享服务平台, 内江, 641112)

摘要 以硫酸钛为钛源, 氟化氢为氟源, 氨水为沉淀剂, 采用简单沉淀法制备了氟化二氧化钛(F-TiO₂). 采用水热法合成了MIL-100(Fe)的金属有机骨架(MOFs), 并通过水热法将MIL-100(Fe)与F-TiO₂复合, 成功制备了兼具吸附和光催化功能的MIL-100(Fe)/F-TiO₂纳米复合材料(MOFs/F-TiO₂), 以罗丹明B为模拟有机污染物, 研究了样品的吸附动力学、吸附和光催化性能、循环稳定性能以及复合改性机理. 采用SEM、XRD、FT-IR、XPS、UV-vis-Abs、EPR等对样品进行了表征. 结果表明, 10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂表现出最好的吸附和光催化活性, 黑暗条件下处理60 min, 对50 mg·L⁻¹罗丹明B的吸附率达到60.6%, 光照20 min, 对其的脱色率达到96.4%. MIL-100(Fe)/F-TiO₂复合材料对罗丹明B的吸附过程遵循伪一级动力学模型, 复合材料出色的光催化性能归功于F-TiO₂和MIL-100(Fe)的协同作用及Z型异质结的形成.

关键词 F-TiO₂, 金属有机骨架(MOFs), 罗丹明B, 吸附, 光催化.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Construction of metal organic frameworks/fluorinated titanium dioxide (MOFs/F-TiO₂) nanocomposites with integrated adsorption- photocatalysis performance

ZHANG Liyuan^{1,2,3 **} ZHANG Yujiao¹ LIU Jia¹ PENG Xi¹ DONG Xiaofei¹
HU Yi¹ YING Jiaxin¹ LIU Min^{1,2,3} CHEN Yan^{1,2,3} DENG Shenglian¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang, 641112, China; 2. Key Laboratory of Fruit Waste Treatment and Resource Recycling of the Sichuan Provincial College, Neijiang, 641112, China; 3. Special Agricultural Resources in Tuojiang River Basin Sharing and Service Platform of Sichuan Province, Neijiang, 641112, China)

Abstract Fluorinated titanium dioxide (F-TiO₂) was prepared by a simple precipitation method using titanium sulfate as the titanium source, hydrogen fluoride as the fluorine source, and ammonia water as the precipitant. MIL-100(Fe) metal organic frameworks (MOFs) were synthesized by the

2024年7月21日收稿(Received: July 21, 2024).

* 四川省科技计划项目(2023YFG0247), 内江师范学院科研项目(2024QN21)和内江师范学院大学生创新项目(X2024013)资助.

Supported by Sichuan Science and Technology Program (2023YFG0247), Scientific Research Project of Neijiang Normal University(2024QN21) and Undergraduate Innovative Project of Neijiang Normal University (X2024013).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: zhangliyuansir@126.com

hydrothermal method, and MIL-100(Fe) was coupled with F-TiO₂ by the hydrothermal process to successfully prepare MIL-100(Fe)/F-TiO₂ nanocomposites (MOFs/F-TiO₂) with integrated adsorption-photocatalysis performance. The adsorption kinetics, adsorption and photocatalytic properties, cycling stability, and coupling modification mechanism of the samples were investigated with Rhodamine B as a simulated organic pollutant. The specimens were characterized using SEM, XRD, FT-IR, XPS, UV-vis Abs, EPR, etc. The results indicated that 10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂ exhibited the best adsorption and photocatalytic activity. After treatment in the dark for 60 min, the adsorption ratio of 50 mg·L⁻¹ Rhodamine B reached 60.6%. Under illumination for 20 min, the decolorization rate reached 96.4%, the adsorption process of Rhodamine B by the 10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂ nanocomposites follows a pseudo first order kinetic model, and the excellent adsorption-photocatalysis performance of the composites are attributed to the synergistic effect between F-TiO₂ and MIL-100(Fe), and the formation of Z-type heterojunctions.

Keywords fluorinated titanium dioxide (F-TiO₂), metal organic frameworks(MOFs), Rhodamine B, adsorption, photocatalysis.

大量排放的印染工业废水对水环境、大气及土壤构成污染,严重破坏了生态系统的平衡共存,从而对环境的和谐状态提出了严峻挑战,特别是针对有机染料废水的有效处理,成为亟需解决的关键问题^[1]。迄今为止,科研与工程实践已探索并应用了多元化的处理手段,涵盖物理法、化学法及生物工程技术,旨在缓解由染料污染引发的一系列环境难题^[2-5]。其中,罗丹明B(RhB)作为一种典型的有机染料被广泛应用在纺织品印染、造纸、油漆颜料、有色玻璃等工业生产中,若含有RhB的废水处理不当,不仅对环境具有危害性,对人类还具有致癌性,对人体健康构成了极大的威胁^[5]。在处理含有罗丹明B(RhB)的印染废水时,采用的策略包括生物降解、化学生物氧化、光激发氧化及吸附技术。特别地,光激发氧化法展现出优异的处理效能、较低的经济成本及无衍生污染的优势^[6]。

在常见的半导体催化剂中(如 TiO₂、CdS、WO₃、Fe₂O₃、g-C₃N₄等),TiO₂以其经济实惠、无毒性、生态兼容性、卓越的化学稳定性和强耐光腐蚀性能,成为了光催化研究领域的焦点,标志着其作为顶级潜力半导体光催化材料的地位^[7]。几十年来,TiO₂已被用于光催化降解纺织废水中的有机染料^[8,9]。TiO₂具有较宽的禁带隙(锐钛矿相和金红石相分别为3.2 eV和3.0 eV)^[10]。在紫外光照射下,价带中的电子吸收光子的能量,然后跃迁到导带。这种行为将导致导带产生光生电子,价带产生光生空穴,成为了光催化研究领域的焦点,标志着其作为顶级潜力半导体光催化材料的地位。但由于TiO₂只能在波长小于387 nm的紫外光下才能够产生较强的光催化作用,在日光下的光催化活性很差,可见光的利用率很小,并且光生电子和空穴容易复合,限制了其广泛应用^[11]。为了解决这一问题,需要通过一些方法来提高TiO₂光催化剂的光催化性能。常见的改性方法有金属和非金属离子掺杂^[12]、离子共掺杂^[13]、半导体复合^[14]、贵金属沉积^[15]、特定晶体表面曝露^[16]等。自从Minero等^[17]在2000年发现通过F-改性可以有效提高TiO₂对苯酚的光催化降解活性后,氟改性TiO₂成为了研究热点^[14-17]。Yu等^[18]研究表明,掺入F后,锐钛矿的结晶度得到改善,F-不仅可以抑制板钛矿相的形成,还可以阻止锐钛矿相转变为金红石。带隙能量随着光吸收的增加而显著降低,从而提高了光催化性能。

金属有机框架是由配体和金属离子构成的,在吸附和催化方面具有很大的潜力。由于其特殊的结构和性能,MOFs被广泛应用于废水处理中,用于去除染料^[19]、烷基芳烃^[20]、酚类^[21]和药物^[22]。在这些应用中,大多数MOFs材料作为废水中污染物的吸附剂。其中MIL-100(Fe)拥有两个可通过微孔窗进入的中孔笼及其相应的大Langmuir表面积,在染料吸附方面受到了广泛关注^[23]。然而,MIL-100(Fe)的单一吸附往往带来一些问题,即由于吸附平衡而不能完全去除污染物,并且MIL-100(Fe)由于其脆弱的框架而难以再生。一种有效的解决方案是在MIL-100(Fe)基质中引入光催化活性位点,实现染料的深度去除^[24]。具有代表性的Fe₃O₄@MIL100(Fe)^[25]、CdS@MIL-100(Fe)^[26]和Pd@MIL-100(Fe)^[27]复合材料已通过各种方法成功合成,用于水体中污染物的光催化转化。对于这些材料,预期活性物质在

MIL-100(Fe)宿主的笼中高度分散,以达到提高光催化效率的目的。然而,据我们所知,几乎没有将氟改性 TiO_2 作为一种经济、可用的光催化剂加载到 MIL-100(Fe)基质中用于水处理的报道。

本文研究了一种新型光催化剂,先对 TiO_2 进行氟化,然后通过水热处理,将 F-TiO₂ 纳米颗粒成功地限制在 MIL100(Fe) 笼中,合成方法方便, MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 纳米复合材料对有机染料罗丹明 B(RhB) 的吸附和光催化降解能力提高,为去除水体中有机污染物提供了新的思路。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验药品与试剂

硫酸钛($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司), 氢氟酸(HF, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂), 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 成都金山化学试剂有限公司), 均苯三甲酸($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$, 阿拉丁, 国药集团化学试剂有限公司), 六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 罗丹明 B(RhB, 山东西亚化学工业有限公司), 试剂溶液均为超纯水配制。

1.2 F-TiO₂ 的制备

称取 4.8 g 硫酸钛于 500 mL 烧杯中, 然后加入 80 mL 去离子水并搅拌至完全溶, 在搅拌下加入 35.4 mL 氢氟酸, 全部加入后搅拌 5—10 min。然后使用胶头滴管匀速添加氨水, 以调控体系 pH 值至 8 至 9, 并持续搅拌 15 min, 随后静置陈化 20 min。再通过多次蒸馏水离心清洗, 将处理过的样品置于 80 °C 干燥。将干燥所得物料研磨为粉末形态, 装入坩埚中, 并于马弗炉中进行热处理, 热处理温度为 550°C, 升温速率为 2 °C·min⁻¹, 保温时间为 2 h, 保温结束后自然冷却至环境温度, 得到 F-TiO₂。

1.3 MIL-100(Fe)的制备

称取 0.756 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 100 mL 烧杯中, 加入 30 mL 去离子水, 搅拌 10 min 以完全溶解。随后, 称取 0.544 g $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ 添加至混合溶液中并超声处理 15 min 使其溶解, 然后搅拌 10 min, 将所得溶液倒入水热反应器内, 在 150°C 的恒温烘箱中加热处理 12 h。待完全反应后冷却至室温, 通过离心分离沉淀(以 4000 r·min⁻¹ 的速度离心 8 min), 蒸馏水离心洗涤除去过量 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$, 80 °C 干燥后得到橙黄色产物 MIL-100(Fe)。

1.4 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 的制备

称取 0.25 g F-TiO₂ 于 250 mL 烧杯中, 加入 50 mL 去离子水, 将 0.271 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 添加到混合溶液中。将混合物在 70°C 油浴中搅拌 3 h。通过离心分离沉淀物并用去离子水冲洗以消除污染物。称取 1.05 g $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ 至 50 mL 烧杯中, 将经洗涤的沉淀物加入, 用去离子水混合。超声处理 15 min 后, 将混合物转移至 50 mL 水热反应釜中, 在 150 °C 烘箱中加热 8 h。待完全反应后冷却到室温, 通过离心分离沉淀(4000 r·min⁻¹ 的速度离心 8 min), 对沉淀进行洗涤, 80°C 干燥后得到粉橘色产物 MIL-100(Fe)/F-TiO₂, 制备流程如图 1 所示。不同比例 MIL-100(Fe) 复合 F-TiO₂ 得到的复合材料记为 M/FT-x, 如 5%MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 记为 M/FT-5。



图 1 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 制备流程图

Fig.1 Flow-process diagram of MIL-100(Fe)/F-TiO₂ preparation.

1.5 表征

利用飞纳电镜的 Phenom·Pharos 扫描电子显微镜(SEM)对样品表面形貌进行了细致观测;并借助丹东浩元仪器有限公司的 DX-2700 X 射线衍射仪(XRD),在 Cu K α 辐射源下,以 0.05° 的步进角及 40 kV/40 mA 的工作条件,研究了样品的晶体结构组成,光催化性能评估则通过光化学反应仪进行;罗丹明 B 溶液浓度通过紫外可见分光光度计测量;进一步地,利用尤尼柯(上海)仪器有限公司生产的 UV-4802 分光光度计,对样品的紫外吸收边带进行了深入分析;元素组成与化合价状态的表征,则交由美国赛默飞世尔科技公司的 Escalab 250 Xi X 射线光电子能谱仪(XPS)完成;此外,关于样品中功能性官能团的结构信息,采用了北京北分瑞利分析仪器有限公司的 WQF-510A 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)进行了全面解析.

1.6 光催化性能测试

准确称量 0.02 g 的固态试样,将其置入容量为 30 mL 的石英管内. 随后,加入 25 mL 浓度为 50 mg·L⁻¹ 的罗丹明 B 溶液至石英管中. 随即置于光化学反应系统内部,先对管内物进行 60 min 的避光预处理. 接下来,从中取 8 mL 溶液并利用离心机在 4000 r·min⁻¹ 的条件,离心 5 min,之后,采用紫外-可见分光光度计测定上清液的初始吸光度(标记为 A_0),并将离心后的溶液重新导入到石英管中. 实验中,选取金卤灯光源,将功率设定在约 330 W,待系统稳定后,再次将石英管置入,启动光催化反应进程. 在此期间,按预定时间间隔取样、离心及测定吸光度(记作 A_t),依据公式(1)来评估光催化剂的脱色效率,从而分析样品的光催化特性. 小试装置图如图 2 所示.

$$\text{降解率} = \frac{(A_0 - A_t)}{A_t} \times 100\% \quad (1)$$

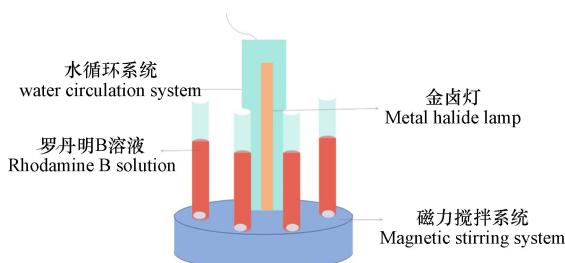


图 2 光化学反应仪内部示意图

Fig.2 Interior diagram of photochemical reaction instrument.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 形貌和结构

图 3 中列出了 F-TiO₂、MIL-100(Fe) 和 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 的扫描电子显微镜照片. 从图 3a 可以看出,简单沉淀法制备的 F-TiO₂ 为表面光滑、颗粒尺寸相近、规则的圆饼状颗粒,颗粒直径约为 50—100 nm,厚度约为 10—30 nm. MIL-100(Fe)的 SEM 图像(图 3b)显示其结构为表面呈粗糙的不规则形状. M/FT-10 复合材料的 SEM 图像(图 3c)显示复合材料为纳米不规则簇状, F-TiO₂ 包裹在 MIL-100(Fe)之中. F-TiO₂ 与 MIL-100(Fe)之间观察到了紧密的相互接触,这种接触促进了光激发产生的空穴-电子对的有效迁移,有利于提升光催化反应的效率与效能. 采用 XRD 测定了样品的晶体结构和晶相组成,如图 3d 所示. 纯 TiO₂ 的衍射峰符合典型锐钛矿相谱,衍射峰分别出现在 $2\theta = 25.30^\circ, 37.81^\circ, 48.10^\circ, 55.05^\circ, 62.50^\circ, 68.8^\circ$ 和 74.8° 位置^[27]. 根据文献报道,锐钛矿二氧化钛的(101)晶面及金红石型二氧化钛的(110)晶面的特征性衍射峰分别出现在 2θ 为 25.3° 与 27.5° ^[28]. 氟化处理的二氧化钛呈现为锐钛矿相,且显示出较高的结晶程度,其特征性的锐钛矿衍射峰清晰可辨. 在 F-TiO₂ 的 X 射线衍射(XRD)图谱分析中,并未观测到与氟的化合物相关的衍射信号,表明氟离子的引入并未干扰锐钛矿晶体结构的形成过程. 基于 XRD 原理,衍射峰的强度及锐度直接关联于二氧化钛的结晶质量和晶粒尺

寸。利用 Scherrer 方程(2), 对试样的(101)面晶粒尺寸进行了估算, 结果显示 TiO_2 和 F-TiO₂ 的晶粒尺寸分别为 20.2 nm 和 32.5 nm。特别地, 锐钛矿型二氧化钛在 $2\theta=25.3^\circ$ 的衍射峰峰值强度达到约 500, 与相关文献报道^[29]较为一致。XRD 分析结果显示, F-TiO₂ 的谱线峰高达 641, 说明 F-TiO₂ 的晶粒尺寸相较于未改性的 TiO₂ 有所增加。晶粒尺寸的增长, 反映了氟离子改性促进了二氧化钛的结晶化进程及晶粒成长, 暗示了氟化作用对二氧化钛晶体结构的积极影响。我们的理论推测倾向于认为, 氟离子的嵌入或许诱导了二氧化钛晶格内的缺陷, 这种结构上的变动增强了材料的活性。因此, 在经历等温热处理后, 氟化改性样品展现出更高的结晶程度与更显著的晶粒尺寸。MIL-100(Fe)的晶体学特征与之前报道的一致^[27]。MIL-100(Fe)的加入保留了 F-TiO₂ 的晶体结构, 此外, 在 $2\theta=6.65^\circ$ 和 14.2° 附近形成了 MIL-100(Fe)的衍射峰。随着 MIL-100(Fe)掺杂量的增加, 衍射峰的强度增大。合成的 M/FT 中同时存在 F-TiO₂ 和 MIL-100(Fe)特征衍射峰, 表明 M/FT 复合材料的合成是成功的, 表面 MIL-100(Fe)的生长对 F-TiO₂ 衍射峰的位置没有影响。根据 XRD 图可知, MIL-100(Fe)复合比例较低的复合材料 M/FT 的衍射峰较弱, 表明结晶度较弱。M/FT 中代表 F-TiO₂ 的特征衍射峰强度较弱, 这可能是由于 MIL-100(Fe)笼对 F-TiO₂ 纳米团簇的强屏蔽作用。

$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (2)$$

其中: D 为平均晶粒尺寸 (nm), K 为 Scherrer 常数, λ 为 X 射线波长 (nm), β 为半峰高 (rad), θ 为布拉格衍射角 ($^\circ$)

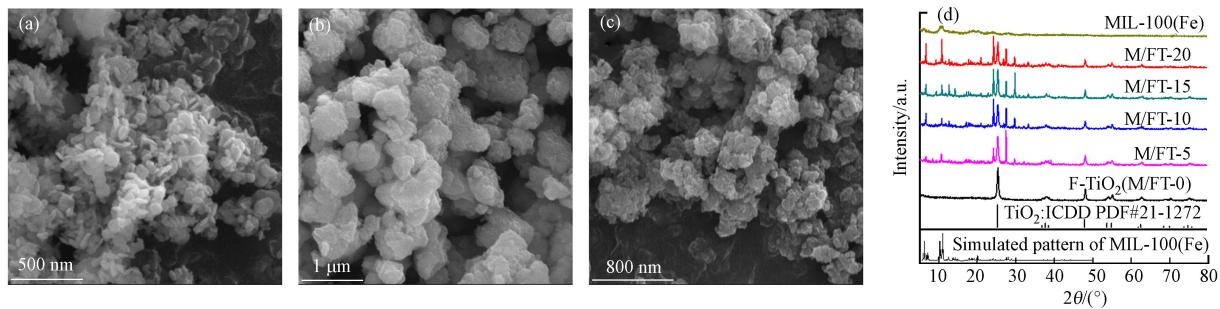


图 3 F-TiO₂、MIL-100(Fe)、MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 的 SEM 图以及不同样品的 XRD 图谱

Fig.3 SEM images of F-TiO₂ (a), MIL-100(Fe) (b), MIL-100(Fe)/F-TiO₂ (c) and XRD patterns of different samples (d)

2.2 光谱分析

图 4A 展示了 F-TiO₂、MIL-100(Fe)、M/FT-5、M/FT-10 及 M/FT-20 样本的紫外-可见吸收光谱。从图中明显观察到, 经过 MIL-100(Fe)复合改性的氟化二氧化钛样品, 在紫外及可见光区域的吸收强度均有不同程度的提升。值得注意的是, MIL-100(Fe)自身的吸收峰值位于约 499.4 nm 波长处。在紫外区域, MIL-100(Fe)的光吸收特性与有机配位体间的“p-p”电子跃迁作用紧密相关; 而其在可见光区域的响应, 则主要归因于配体至金属的电荷转移跃迁机制, 或是 Fe—O 簇的直接光激发效应^[30]。相较于纯 F-TiO₂, M/FT-x 系列复合材料的光吸收边缘在光谱中表现出显著的红移现象, 尤其是 M/FT-10 展现了最大程度的波长偏移。这一观察结果证实了 MIL-100(Fe)与氟化二氧化钛的复合能有效增强材料对光的吸收强度, 从而显著提升 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 体系的光催化效能。一般来说, 光催化剂对光的吸纳能力与其光催化活性之间存在着直接且紧密的关联; 在其他外部条件维持恒定的条件下, 催化剂更强的光吸收能力直接预示着更高的光催化活性水平。因此, 吸收边界向长波方向偏移幅度越大, 意味着对可见光谱段的吸收改善越为明显^[31]。在所分析的光谱图中, 纯 F-TiO₂ 的紫外-可见吸收光谱阈值波长 (λ) 位于 385.09 nm。相比之下, 当 F-TiO₂ 与 MIL-100(Fe)复合后, 其吸光谱收阈值展现出红移趋势: 5% 和 20% 含量的 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 复合材料的吸收阈值分别移至 468.3 nm 和 438.5 nm, 而 10% MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 的吸收阈值则移至约 488.8 nm。此现象表明, 经 MIL-100(Fe)改性的样品, 其吸收边界的拓展导致吸收光谱范围向长波方向扩展, 进而使得复合材料 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 的光响应区域加宽^[29]。依据带隙能量计算公式(公式 3), 计算了各样品的带隙能量。

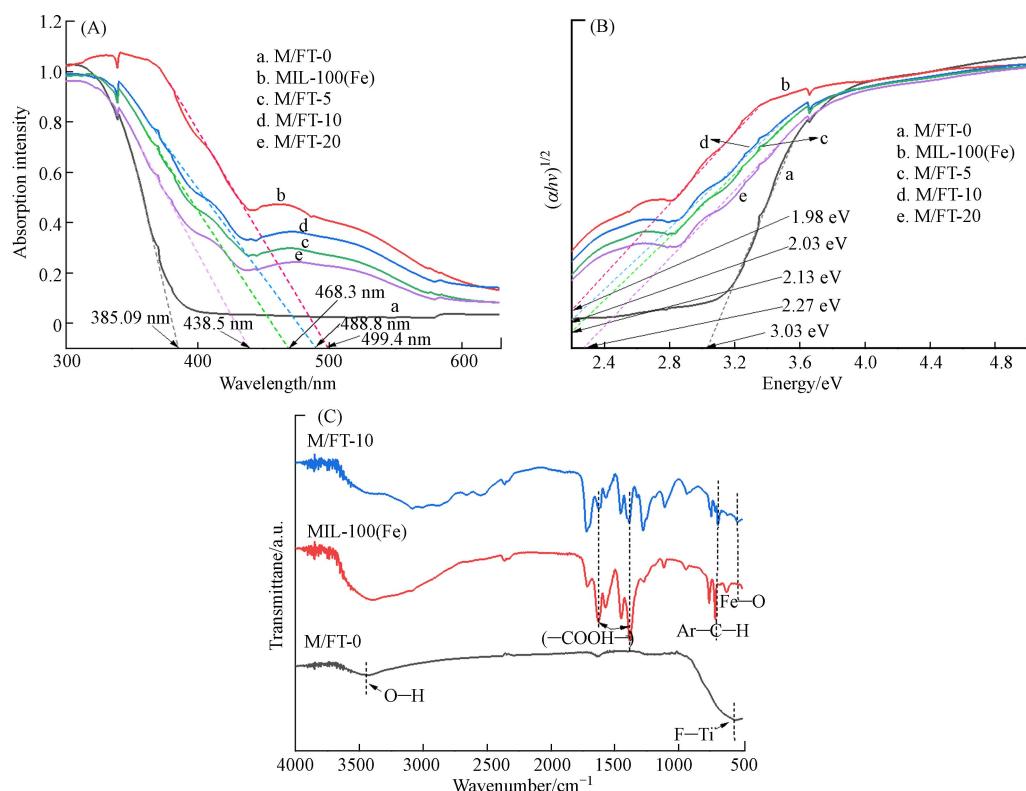


图 4 F-TiO₂、MIL-100(Fe)、不同比例 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 的紫外可见吸收光谱图(A)、 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与光子能量关系图(B)、傅里叶变换红外光谱图(C)

Fig.4 Ultraviolet-visible absorption spectra (A) of F-TiO₂, MIL-100(Fe) and MIL-100(Fe)/F-TiO₂ with various coupled ratios, diagram of the relationship between $(\alpha h\nu)^{1/2}$ and photon energy (B), and infrared spectra (C).

$$\text{带隙能量} = \frac{1240}{\lambda_g} (\text{eV}) \quad (3)$$

图 4B 展示了各 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 样品中 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与光子能量的对应关系。研究发现, 基础 F-TiO₂ 的带隙能量估测为 3.03 eV。值得注意的是, 标准锐钛矿型 TiO₂ 的典型带隙能量约为 3.2 eV, 这说明氟化改性能够导致带隙的减小, 从而有利于对可见光的响应。进一步地, MIL-100(Fe)复合后材料展示出更低的带隙宽度: 5% 和 20% 复合比例的样品分别表现出 2.13 eV 和 2.27 eV 的禁带宽度, 而 10% 摊杂比的样品带隙更是减小至 2.03 eV。由此可见, MIL-100(Fe)的引入导致复合体系的能带间隙大幅度缩减, 这一变化直接关联并证实了这些材料在可见光区吸收能力的大幅提升。氟化二氧化钛经 MIL-100(Fe)复合改性后, 其紫外-可见吸收带边显著红移, 主要归因于 MIL-100(Fe)在紫外-可见光谱区间, 尤其是在 380 nm 及 640 nm 附近展示出较强的吸收能力。随着 MIL-100(Fe)与氟化二氧化钛的复合, 相应紫外与可见光区域的吸收强度得以增强, 表明 MIL-100(Fe)复合改性氟化二氧化钛是成功的。

对 F-TiO₂、MIL-100(Fe)和 10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 样品进行傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR), 结果如图 4C 所示。曲线 561.34 cm⁻¹ 处出现的峰归属于 F—Ti 键的伸缩振动, 表明 F⁻以一定方式与 Ti⁴⁺产生了化学键合。这表明 F⁻的存在形式可能是表面化学吸附态, 也有可能掺入到 TiO₂ 晶格中取代了氧的晶格位置^[1,32]。位于约 3600—3400 cm⁻¹ 波段范围内的广阔吸收特征, 源自 F-TiO₂ 表层上羟基基团或吸附水分子中 O—H 键的伸展振动, 另一方面, 在 1629 cm⁻¹ 处观察到的吸收峰, 则归因于水分子发生的弯曲振动模式^[8]。700—500 cm⁻¹ 的宽吸收带是二氧化钛的特征峰。结合红外吸收的特点可知, 简单的沉淀法制备的氟改性 TiO₂ 中, 有 F 原子取代了 TiO₂ 晶格中的氧, 进而对 TiO₂ 的晶体结构产生影响。在 512 cm⁻¹ 和 617 cm⁻¹ 附近的条带分别被认为是 Fe—O 和 Fe—O—Fe 键的拉伸振动, 表明在晶体结构中存在 Fe—O 团簇^[25]。在 711 cm⁻¹ 和 761 cm⁻¹ 处的双重带通常归因于样品中苯环(Ar—C—H)伸缩振动^[26]。1386 cm⁻¹ 和 1714 cm⁻¹ 的波段对应羧基(—COO—)的对称和不对称振动。此外, 在 3200—

3550 cm^{-1} 观测到的宽带被分配给物理吸附在样品中的水分子或参与晶体配位的水分子。M/FT-10 和 MIL-100(Fe)两曲线吸收峰相似，而 MIL-100(Fe)的吸收强度更高，这可能是 MIL-100(Fe)负载在 F-TiO₂ 表面阻碍了羟基的产生。复合材料中存在 F-TiO₂ 和 MIL-100(Fe)特征峰，表明两者同时存在于复合材料中，这与前面的 XRD 表征结果是一致的。

2.3 X 射线光电子能谱

为了进一步了解每个样品的表面元素组成和元素的化学结合状态，使用 XPS 技术收集了每个样品的完整光谱和分裂光谱。如图 5 所示，M/FT-10 复合材料中存在 C、O、F、Fe 和 Ti 五种元素。为了证实 F-TiO₂ 与 MIL-100(Fe)之间存在相互作用，研究了 C 1s、O 1s、F 1s、Fe 2p 和 Ti 2p 的高分辨率 XPS 分谱。

MIL-100(Fe)中的三价铁的峰是位于 713.6 eV 位置，而图 5(c)中的 725.4 eV 和 712 eV 的峰分别归属于 Fe2p_{1/2} 和 Fe2p_{3/2}^[33–35]。我们还可以看到，与纯 MIL-100(Fe)相比，复合材料中相应的峰向较低的结合能移动，这是由于在界面处产生了 Fe—O—Ti 键，这增加了它们周围的电子密度^[36]。Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 在 458.3 eV 和 464.2 eV 处的特征峰如图 5(b)所示，M/FT-10 的 Ti 2p 分谱提供了更多支持 Fe—O—Ti 键的证据。与纯 F-TiO₂ 相比，复合材料的两个特征峰都被推向了低束缚能的方向，这是由 Fe—O—Ti 键的形成引起的^[37]。

在全光谱上可以观察到复合材料中含有 F。与纯 TiO₂ 相比，F-TiO₂ 样品的 Ti 对应轨道的结合能分别增加了 0.38 eV 和 0.30 eV，此现象归因于两方面机理：一方面，氟离子凭借其高度的电负性特性，对 Ti 周边电子产生显著的吸引效应，这种强烈的电子亲和作用于二氧化钛表层。另一方面，部分氟原子渗透并取代了二氧化钛晶格中的氧原子位置，促成了 Ti—F 键的形成，这一结构变化进一步影响电子分布。这两种机制协同作用，导致 Ti 原子周围电子云密度减缩，进而提升了 Ti 2p_{3/2} 及 Ti 2p_{1/2} 轨道的结合能水平^[35]。复合材料在 288.8 eV 处的 C 1s 峰是由 C=O 双键产生的，而在 288.3 eV 处的 C1s 峰是 C—C 键产生的。单独的 MIL-100(Fe)和复合材料表现一致，说明 F-TiO₂ 的加入并没有对 MIL-100(Fe)产生影响。图 5(e)中的 Ti—O—Ti 峰为 529.8 eV, 531.7 eV 处的峰归属于 O—Fe 键，533.2 eV 附近的峰为有机配体中的 O—H 峰^[38]。

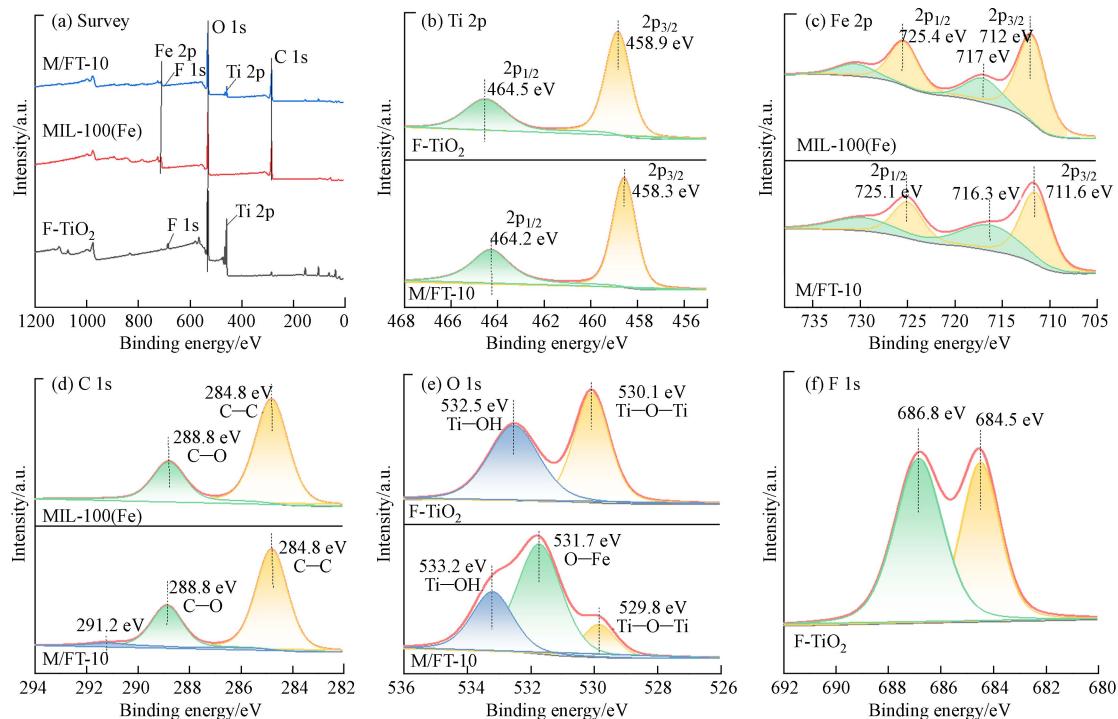


图 5 F-TiO₂、MIL-100(Fe)、10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of F-TiO₂, MIL-100(Fe) and 10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂

另外, XPS 的定量分析结果表明, F-TiO₂ 的元素组成为 Ti、O、C、F, 各元素的含量分别为 19.60%、67.67%、7.20%、5.53%, 这里的 C 是测试中引入的污染碳。10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 的元素组成为 Ti、O、C、F、Fe, 各元素的含量分别为 3.24%、42.05%、51.07%、0.9%、2.74%, 此样品中的 C 一部分是引入的污染碳, 另一部分是样品中含的碳^[39]。

分析显示, F-TiO₂ 样品的 O/Ti 物质的量之比大于标准 TiO₂ 的化学计量比 2:1, 而 10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 复合材料, 其 O/Ti 物质的量之比更大幅度地偏离了 F-TiO₂ 中 O/Ti 化学计量比, 这一异常增高的现象可归因于两方面的原因。首要因素在于有机金属框架 MIL-100(Fe) 自身携带的氧, 导致复合材料中氧含量显著提高。其次, X 射线光电子能谱(XPS)测试主要探测样品表面的元素组成, 由于 MIL-100(Fe) 包覆于氟化二氧化钛的外层, 所以可能导致检测到的 Ti 元素信号减弱, 同时 F 元素的信号也可能因测试深度限制而被低估。

2.4 吸附动力学

利用伪一级动力学方程(公式 4)和伪二级吸附动力学方程(公式 5)对 10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 复合材料的吸附动力学机制进行了研究。

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (4)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (5)$$

在吸附平衡条件下, Q_t 和 Q_e 是吸附时间为 t 和吸附平衡条件下 10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 对 RhB 染料的吸附容量, k_1 和 k_2 是伪一级动力学方程和伪二级动力学方程的常数。图 6 显示了拟合的结果和动力学方程计算的结果。分析图 6 的数据, 可知伪一级动力学模型所展现的决定系数 R^2 达到了 0.997, 与之相较, 伪二级动力学模型的 R^2 数值则为 0.9902, 显示出略低的水平。尽管两者均体现了强烈的线性相关趋势, 但伪一级动力学模型因其 R^2 值更接近于 1, 而显著地展示了与实验数据之间更为紧密的匹配度。说明 MIL-100(Fe) 改性后 F-TiO₂ 的吸附动力学行为与伪一级动力学模型更为一致, 伪一级动力学模型更能准确描述其吸附过程的动力学特征。

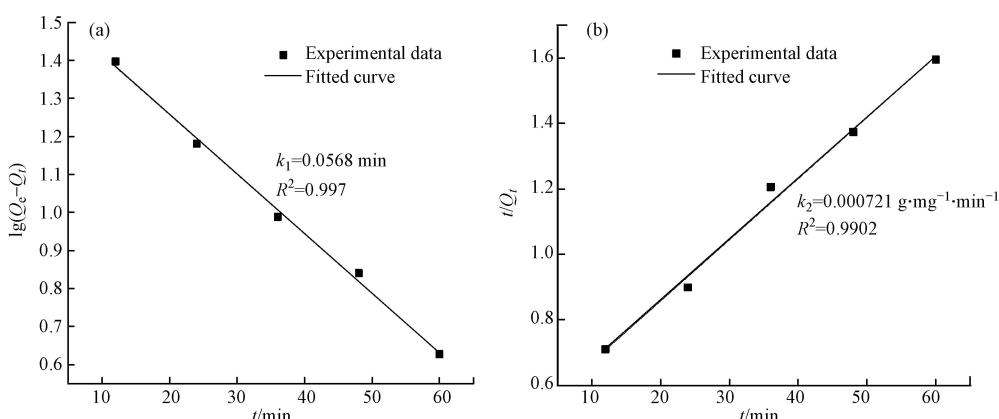


图 6 伪一级动力学(a)和伪二级动力学(b)线性拟合曲线

Fig.6 Linearly fitted curves of Pseudo-first-order dynamics (a) and pseudo-second-order dynamics (b)

2.5 光催化性能

图 7 展示了对多种比例的 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 样本进行的光催化性能测试情况。实验首先进入一个统一的预处理阶段, 即将各样本置于相同的黑暗环境中 60 min, 并随后通过离心分离与吸光度测定来评估罗丹明 B 浓度的变化。结果显示, 经过 60 min 暗处理, 0%、5%、10%、15%、20%MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 以及单纯的 MIL-100(Fe) 吸附罗丹明 B 后, 罗丹明 B 溶液的吸光度分别为 2.723、1.385、1.142、1.131、0.926、1.610。观察可知, 对氟化二氧化钛组(0%), 罗丹明 B 的吸光度几乎没有明显变化, 而对 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 复合材料组, 处理前后罗丹明 B 显示出明显的吸光度差异, 这一现象有力地证明

了其增强的吸附能力与 MIL-100(Fe)有关。尤为重要的,所有样本在 60 min 的暗处理后,吸附过程基本达成平衡状态,而吸附平衡为后续的光催化性能测试奠定了基础^[40]。在确保光照条件一致的前提下,不同配比的 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 对于罗丹明 B 的脱色效率呈现特定的顺序:10% 比例的样本展现出最佳性能,紧随其后的是 15%、5% 以及 20% 的样本,而纯 MIL-100(Fe)和 F-TiO₂ 样本的脱色效率相对较低。特别地,在 20 min 的光照下,标记为 M/FT-10 的复合材料在光催化反应上的表现超越了纯 MIL-100(Fe)及纯 F-TiO₂,进一步凸显了优化配比的 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 在提升光催化效率方面的潜力。与其他催化剂材料相比,M/FT 复合材料对罗丹明 B 溶液表现出更好的光催化活性和光催化降解率。其中,M/FT-10 复合材料对罗丹明 B 溶液的光催化降解效果最好,总降解率为 96.4%。这是因为 MIL-100(Fe)的复合将 F-TiO₂ 包裹在其中,比表面积增大、反应活性位点增多,有助于光催化剂的对罗丹明 B 的降解。M/FT 在暗处理结束后,对罗丹明 B 的吸附率达到 60% 左右,表现良好的吸附性。因为光催化剂对染料的降解主要是在材料表面产生的羟基自由基和超氧离子自由基的氧化作用,所以将罗丹明 B 染料吸附在光催化剂表面,有助于提高光催化反应速率,进而提高催化剂的光催化性能。在恒定实验条件下,经过 20 min 的光照处理后,未改性样品(M/FT-0)显示出 60.5% 的脱色效果,而 10%MIL-100(Fe)改性的氟化二氧化钛(M/FT-10)的脱色效率显著提升,达到了 96.4%。此外,观察到 5%、15% 及 20% M/FT 的脱色率分别为 81.6%、86.4% 和再次 81.6%。这一系列数据明确指出,MIL-100(Fe)与氟化二氧化钛的适量复合,可以大幅度增强其光催化降解性能。然而,随着 MIL-100(Fe)复合比例的进一步增加,尽管吸附阶段由于活性吸附位点的增加导致吸附性能有所提升,但在随后光催化反应中,脱色效果并不理想。这可能是因为过量的罗丹明 B 染料吸附在催化剂表面,阻碍了催化剂对光的吸收,限制了光催化活性中心的有效性,继而导致光生电子-空穴对的生成量减少,以及羟基自由基(-OH)的浓度下降。这一负面效应直接阻碍了光催化反应进程的高效进行^[41-42]。

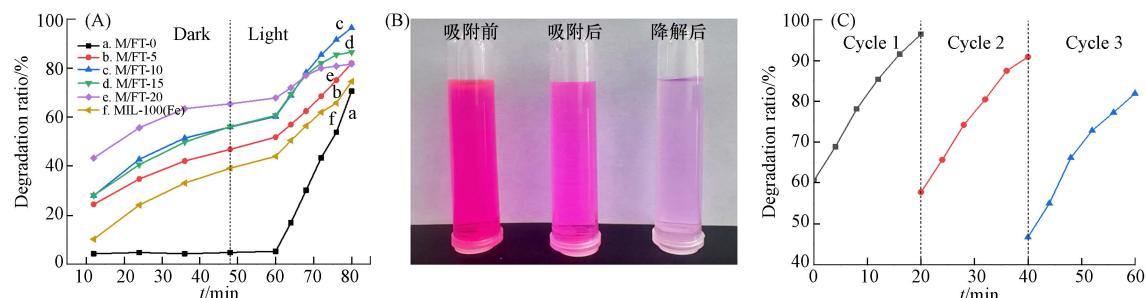


图 7 不同比例 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 对 50 mg·L⁻¹ 罗丹明 B 的脱色率情况(A)、降解前后的罗丹明 B 溶液(50 mg·L⁻¹)图像(B)、10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 连续 3 次降解罗丹明 B 情况(C)

Fig.7 Decolorization of 50 mg/L Rhodamine B by MIL-100(Fe)/F-TiO₂ with different proportions (A), images of Rhodamine B solution (50 mg·L⁻¹, before adsorption, after adsorption, after degradation) before and after degradation (B), and decolorization of Rhodamine B by 10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂ for three consecutive times (C)

本研究中,通过合成 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 复合材料,实现了对 MIL-100(Fe)与氟化二氧化钛的优化组合,此材料展现了卓越的吸附特性和增强的光催化效能。该性能提升的机理可归纳如下几点:首要因素在于 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 独特的金属有机骨架结构,它显著增加了与纯 F-TiO₂ 相比的比表面积,为光催化过程创造了丰富的活性界面,从而促进了光催化反应的有效进行。其次,尽管 MIL-100(Fe)自身具备优良的吸附能力,其光催化作用相对较弱。然而,当与半导体光催化剂 F-TiO₂ 复合后,这种复合材料展现出了一种集吸附与光催化于一体的双重效能。具体而言,它能迅速吸附如罗丹明 B 之类的染料分子于材料表面,通过增大接触面积,强化了催化剂与目标污染物之间的相互作用,在光照环境下显著提高了污染物分解效率^[43]。再者,基于氟化二氧化钛的 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 复合体,其光吸收特性出现了有利的改变,表现为吸收阈值向长波长区域(红移)的移动,同时在紫外光至可见光谱范围内吸收强度显著增强,这意味着光响应范围的拓宽,进一步增强了材料的光催化活性。综上所述,通过 MIL-100(Fe)对 F-TiO₂ 的复合改性策略,不仅赋予了材料出色的吸附能力,还显著提升了光催化性能。

循环使用性能是衡量催化材料是否具有应用价值和经济效果的一个重要指标。本研究考察了

10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂复合材料在金卤灯光源下的光催化活性,针对罗丹明B的降解进行了实验,旨在验证催化剂的长期稳定性和重复利用潜力。实验结果显示,该复合材料循环使用三次后,尽管出现了轻微的性能衰减,但总体光催化效率依然维持在较高水平。具体数据为:初次脱色率为96.4%,第二次为90.8%,至第三次仍保持在81.9%。值得注意的是,在没有光照的条件下,即暗处理下的初次吸附量为60.6%,而到了第三次循环测试时,吸附量减少至46.7%,揭示出吸附性能的一定程度下降。造成吸附能力减弱的两个主要因素可归纳为:第一,部分罗丹明B分子在光降解阶段未能完全去除,持续占用MIL-100(Fe)的活性吸附位置;第二,清洗步骤中,部分染料残留于催化剂表层,未能彻底清除。尽管如此,10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂复合材料的光催化表现依然稳健,证明了其在循环使用中的高效的光催化稳定性和可靠性,为其规模化用于奠定了基础。

2.6 机理分析

EPR对光催化生成·O₂⁻和·OH的响应如图8(a)和(b)所示。在暗条件下,未观察到EPR信号,说明DMPO试剂无顺磁响应,在黑暗条件下F-TiO₂和MIL-100(Fe)/F-TiO₂中·O₂⁻和·OH均未生成^[44]。在光照条件下,有明显的·O₂⁻和·OH响应峰,表明F-TiO₂和MIL-100(Fe)/F-TiO₂光催化剂在金卤灯光照下产生·O₂⁻和·OH。同时,可以发现在光照条件下MIL-100(Fe)/F-TiO₂光催化剂产生·O₂⁻和·OH的响应峰均大于F-TiO₂产生的·O₂⁻和·OH的响应峰,并且检测到的·OH和·O₂⁻自由基有利于体系中的光催化氧化反应,所以MIL-100(Fe)/F-TiO₂复合材料的光催化活性强于F-TiO₂。基于以上实验结果,我们提出了M/FT-10光催化降解RhB的可能机理如图8(c)所示。

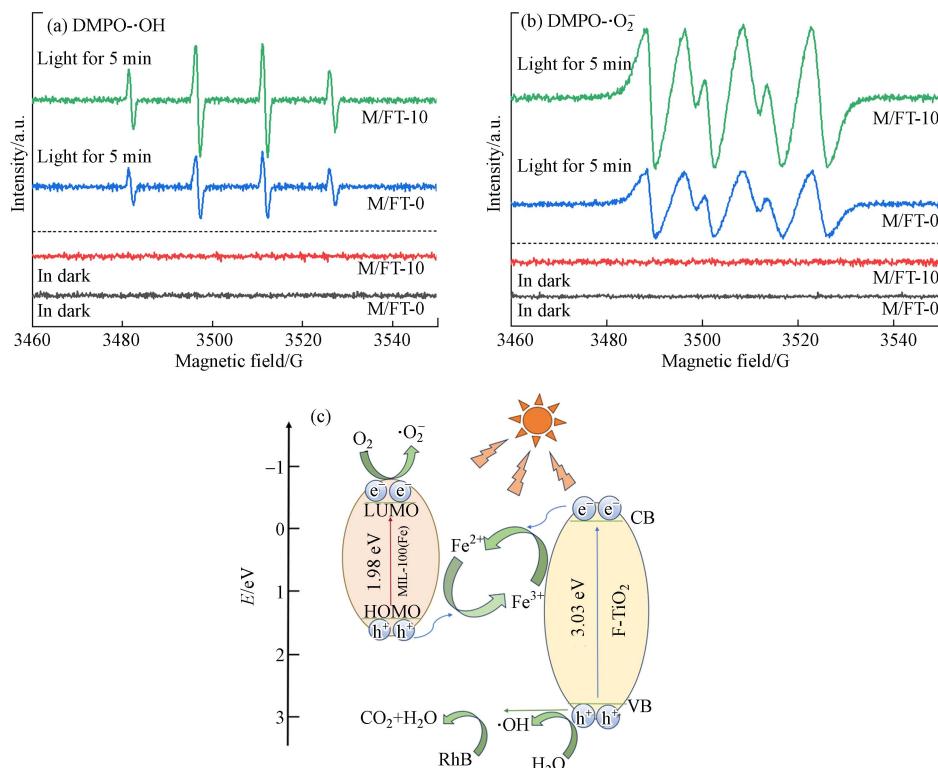


图8 EPR谱在水中·OH-DMPO (a),在甲醇中·O₂⁻-DMPO (b),10%MIL-100(Fe)/F-TiO₂纳米复合材料光催化反应机理(c)

Fig.8 EPR spectrum of (a) ·OH-DMPO in water, (b) ·O₂⁻-DMPO in methanol and (c) photocatalytic reaction mechanism of MIL-100(Fe)/F-TiO₂ nanocomposites.

首先,孔径合适、比表面积高的MOFs基质在黑暗中吸附一定量的染料,为进一步的光催化过程提供了足够的反应空间和动力^[45]。在MOFs笼中高度分散的F-TiO₂纳米颗粒可以与更多的反应物染料分子接触,从而提高光反应效率。由于MIL-100(Fe)的价带(VB)和导带(CB)位置均高于氟化二氧化钛,如图所示,当受到光照时,F-TiO₂的价带电子(e⁻)容易被光子激发到导带,在价带中形成空穴(h⁺)。电子-空穴复合的可能性降低,因此有更多的载流子可用来提高光催化活性。MIL-100(Fe)价带上的电

子(e^-)也能够被激发至导带,同时在价带上有空穴(h^+)产生^[46].在光激发过程中,氟化二氧化钛导带上的光生电子在内部电势差的驱动下迁移到 MIL-100(Fe)的导带上,而 MIL-100(Fe)价带上的空穴则迁移到氟化二氧化钛的价带上.这种电荷迁移过程增强了光催化剂表面的氧化还原能力.光催化剂表面吸附的氧气(O_2)等电子受体能够捕获这些光生电子,而光生空穴则能够诱捕水(H_2O)等分子,进而产生更多的超氧自由基($\cdot O_2^-$)和·OH自由基^[47].参考相关文献[41],其中 h^+ 和 $\cdot O_2^-$ 是降解过程中的关键活性成分, $\cdot OH$ 和 e^- 则影响了 M/FT-10 的光催化活性.这些强氧化性基团能够有效地将罗丹明 B 氧化成 H_2O 和 CO_2 等无机小分子,从而实现高效的降解过程.同时,反应体系中存在 Fe^{2+}/Fe^{3+} 循环,MIL-100(Fe)价带上的空穴(h^+)和 F-TiO₂ 导带上的自由电子参与了 Fe^{2+}/Fe^{3+} 循环,可以有效地促进光生电子与空穴的分离,抑制它们的复合,从而有效地促进光催化反应^[41].MIL-100(Fe)与 F-TiO₂ 的复合可促进 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的高循环速率,提高了光催化反应速率.即 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 的复合材料具有更优异的光催化性能.

MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 复合材料的电荷迁移过程和光催化机理表明,这种复合材料形成了 Z 型异质结.在 Z 型异质结中,光生电子和空穴的迁移路径与传统的 II 型异质结不同.当 MIL-100(Fe)和 F-TiO₂ 同时受到光照时,两者的价带电子均能被激发至导带,形成光生电子和空穴.重要的是,F-TiO₂ 导带上的光生电子在内部电势差的驱动下,并不直接参与氧化反应,而是迁移到 MIL-100(Fe)的价带上,并与那里的空穴复合.这一过程减少了电子和空穴的直接复合,提高了光生载流子的利用效率.同时,MIL-100(Fe)导带上的光生电子则保留下来,参与还原反应;而 F-TiO₂ 价带上的空穴则参与氧化反应.这样,MIL-100(Fe)的导带和 F-TiO₂ 的价带上分别保留了较强的还原和氧化能力.MIL-100(Fe)导带上的光生电子能够还原吸附在催化剂表面的电子受体(如氧气 O_2),生成超氧自由基($\cdot O_2^-$)等活性物种.F-TiO₂ 价带上的光生空穴则能够氧化吸附的水(H_2O)等分子,生成羟基自由基($\cdot OH$)等强氧化性基团.这些活性物种($\cdot O_2^-$, $\cdot OH$ 等)具有极强的氧化性,能够有效地将有机污染物(如罗丹明 B)氧化成无机小分子(如 H_2O 和 CO_2),从而实现高效的光催化降解过程.Z 型异质结结构显著提高了 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 复合材料的光催化活性,因为它有效地促进了光生电子和空穴的空间分离,并保留了各自较强的氧化还原能力.

3 结论(Conclusion)

利用简单沉淀法制备了 F-TiO₂,水热技术制备 MIL-100(Fe)和 MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 纳米复合材料,用于吸附和光催化降解罗丹明 B.结构表征结果验证了纳米复合材料的有效合成.在金卤灯照射下,M/FT-10 对罗丹明 B 的脱色效果明显优于 F-TiO₂ 和 MIL-100(Fe),20 min 脱色率可达 96.4%.M/FT-10 对罗丹明 B 表现为良好的光催化降解循环稳定性.MIL-100(Fe)的引入使 MOFs/F-TiO₂ 纳米复合材料的带隙明显收窄,大大提高了其对可见光吸收能力.MIL-100(Fe)/F-TiO₂ 纳米复合材料出色的光催化性能归功于 F-TiO₂ 和 MIL-100(Fe)的协同作用.本研究为半导体光催化处理有机废水提供了一种新的思路,具有一定的应用前景.

参考文献(References)

- [1] 刘敏,王碧玉,韩炎霖,等. $MoS_2/F-TiO_2$ 异质结的制备及光降解罗丹明 B 性能研究[J]. 环境化学, 2024, 43(5): 1693-1706.
LIU M, WANG B Y, HAN Y L, et al. Study on preparation of $MoS_2/F-TiO_2$ heterojunction and its photodegradation performance on rhodamine B[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43(5): 1693-1706 (in Chinese).
- [2] NIE H Q, YANG X H, YANG S L, et al. The enhanced catalytic decomposition behaviors of RDX by using porous activated carbon loaded with nanosized metal oxides[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 148(10): 4255-4266.
- [3] MA B R, XIN S S, MA X M, et al. Preparation of ternary reduced graphene oxide/BiOBr/TiO₂ nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of p-chloronitrobenzene under visible light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 551: 149480.
- [4] HU C, ZHAO Q, ZANG G L, et al. Preparation and characterization of a novel Ni-doped TiO₂ nanotube-modified inactive electrocatalytic electrode for the electrocatalytic degradation of phenol wastewater[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 405: 139758.
- [5] WANG Y, LIANG X, WU X L, et al. Preparation of N-doped porous carbon matrix in a solid-liquid coexisted NaCl template and its

- applications in Li-S batteries [J]. *Ionics*, 2023, 29(1): 183-191.
- [6] 孙天奇, 陈勇号, 巫衡, 等. BiOCl/g-C₃N₄-Br 光催化降解罗丹明 B[J]. 化工环保, 2024, 44(2): 196-204.
- SUN T Q, CHEN Y H, WU H, et al. Photocatalytic degradation of RhB by BiOCl/g-C₃N₄-Br[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2024, 44(2): 196-204 (in Chinese).
- [7] CHENG S, GAO Y J, YAN Y L, et al. Oxygen vacancy enhancing mechanism of nitrogen reduction reaction property in Ru/TiO₂[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 39(12): 144-151.
- [8] ZHANG L Y, YOU J, LI Q W, et al. Preparation and photocatalytic properties of CdS/F-TiO₂ composites[J]. *Coatings*, 2019, 9(12): 824.
- [9] LIN Y H, HSUEH H T, CHANG C W, et al. The visible light-driven photodegradation of dimethyl sulfide on S-doped TiO₂: characterization, kinetics, and reaction pathways[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 199: 1-10.
- [10] KUANG J Y, XING Z P, YIN J W, et al. Ti³⁺ self-doped rutile/anatase/TiO₂ (B) mixed-crystal tri-phase heterojunctions as effective visible-light-driven photocatalysts[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(1): 2568-2578.
- [11] YAN X Q, YUAN K, LU N, et al. The interplay of sulfur doping and surface hydroxyl in band gap engineering: mesoporous sulfur-doped TiO₂, coupled with magnetite as a recyclable, efficient, visible light active photocatalyst for water purification[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 20-31.
- [12] MANOHAR A, CHINTAGUMPALA K, KIM K H. Magnetic hyperthermia and photocatalytic degradation of rhodamine B dye using Zn-doped spinel Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(7): 8778-8787.
- [13] ZHANG W R, WANG Y H, HAO M L, et al. Enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light using Ag-modified TiO₂ on activated carbon fibers[J]. *Nano*, 2021, 16(10): 2130009.
- [14] HU F G, SUN S P, XU H L, et al. Investigation on g-C₃N₄/rGO/TiO₂ nanocomposite with enhanced photocatalytic degradation performance[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 156: 110181.
- [15] SUN S C, ZHANG J J, GAO P, et al. Full visible-light absorption of TiO₂ nanotubes induced by anionic S₂²⁻ doping and their greatly enhanced photocatalytic hydrogen production abilities[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 168-174.
- [16] CHARANPAHARI A, UMARE S S, GOKHALE S P, et al. Enhanced photocatalytic activity of multi-doped TiO₂ for the degradation of methyl orange[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 443: 96-102.
- [17] MINERO C, MARIELLA G, MAURINO V, et al. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic anions. 1. Hydroxyl-mediated and direct electron-transfer reactions of phenol on a titanium dioxide-fluoride system[J]. *Langmuir*, 2000, 16(6): 2632-2641.
- [18] YU J C, YU J G, HO W K, et al. Effects of F-Doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 33(47): 12-12.
- [19] HAQUE E, JUN J W, JHUNG S H. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235)[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2011, 185(1): 507-511.
- [20] MAES M, VERMOORTELE F, ALAERTS L, et al. Separating saturated alkylaromatics from their unsaturated analogues using metal-organic frameworks[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(4): 1051-1055.
- [21] HAQUE E, JUN J W, TALAPANENI S N, et al. Superior adsorption capacity of mesoporous carbon nitride with basic CN framework for phenol[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(48): 10801-10803.
- [22] CYCHOSZ K A, MATZGER A J. Water stability of microporous coordination polymers and the adsorption of pharmaceuticals from water[J]. *Langmuir*, 2010, 26(22): 17198-17202.
- [23] FÉREY G, SERRE C, MELLOT-DRAZNIEKS C, et al. A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2004, 116(46): 6456-6461.
- [24] YU C L, FAN Q Z, XIE Y, et al. Sonochemical fabrication of novel square-shaped F doped TiO₂ nanocrystals with enhanced performance in photocatalytic degradation of phenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 237: 38-45.
- [25] ZHANG C F, QIU L G, KE F, et al. A novel magnetic recyclable photocatalyst based on a core-shell metal-organic framework Fe₃O₄@MIL-100(Fe) for the decolorization of methylene blue dye[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(45): 14329-14334.
- [26] KE F, WANG L H, ZHU J F. Facile fabrication of CdS-metal-organic framework nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity for organic transformation[J]. *Nano Research*, 2015, 8(6): 1834-1846.
- [27] LIANG R W, LUO S G, JING F F, et al. A simple strategy for fabrication of Pd@MIL-100(Fe) nanocomposite as a visible-light-driven photocatalyst for the treatment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs)[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176-177: 240-248.
- [28] WANG Z C, HUANG J, AMAL R, et al. Solid-state NMR study of photocatalytic oxidation of acetaldehyde over the flame-made F-TiO₂ catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 223: 16-21.
- [29] JIANG J J, LONG M C, WU D Y, et al. Preparation of F-modified nanosized TiO₂ and its methyl orange photodegradation

mechanism[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(5): 1149-1156.

- [30] HUANG J, SONG H Y, CHEN C X, et al. Facile synthesis of N-doped TiO₂ nanoparticles caged in MIL-100(Fe) for photocatalytic degradation of organic dyes under visible light irradiation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(3): 2579-2585.
- [31] GHOLINEJAD M, SEYEDHAMZEH M, RAZEGHI M, et al. Iron oxide nanoparticles modified with carbon quantum nanodots for the stabilization of palladium nanoparticles: An efficient catalyst for the suzuki reaction in aqueous media under mild conditions[J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(2): 441-447.
- [32] HEJAZI R, MAHJOUB A R, KHAVAR A H C, et al. Fabrication of novel type visible-light-driven TiO₂@MIL-100(Fe) microspheres with high photocatalytic performance for removal of organic pollutants[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 400: 112644.
- [33] SUH M J, SHEN Y, CHAN C K, et al. Titanium dioxide–layered double hydroxide composite material for adsorption–photocatalysis of water pollutants[J]. *Langmuir*, 2019, 35(26): 8699-8708.
- [34] KE F, QIU L G, ZHU J F. Fe₃O₄@MOF core–shell magnetic microspheres as excellent catalysts for the Claisen–Schmidt condensation reaction[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1596-1601.
- [35] HE X, FANG H, GOSZTOLA D J, et al. Mechanistic insight into photocatalytic pathways of MIL-100(Fe)/TiO₂ composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(13): 12516-12524.
- [36] BESSEKHOUAD Y, ROBERT D, WEBER J V. Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 163(3): 569-580.
- [37] CAO Y Y, ZHOU G Z, ZHOU R S, et al. Green synthesis of reusable multifunctional γ-Fe₂O₃/bentonite modified by doped TiO₂ hollow spherical nanocomposite for removal of BPA[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 708: 134669.
- [38] NI Y M, YAO L H, WANG Y, et al. Construction of hierarchically porous graphitized carbon-supported NiFe layered double hydroxides with a core-shell structure as an enhanced electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(32): 11596-11604.
- [39] CHEN Y, LIU H, HU L, et al. Highly efficient visible-light photocatalytic performance of MOFs-derived TiO₂ via heterojunction construction and oxygen vacancy engineering[J]. *Chemical Physics Letters*, 2023, 815: 140365.
- [40] LIU L, LIU Y, WANG X G, et al. Synergistic effect of B-TiO₂ and MIL-100(Fe) for high-efficiency photocatalysis in methylene blue degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 561: 149969.
- [41] CAO F Z, YOU M Q, HUANG L C, et al. Synthesis of C/N-TiO₂@MIL-100(Fe) for highly efficient photocatalytic degradation of tetracycline under visible light irradiation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2024, 451: 115526.
- [42] LIU K, CHEN J F, SUN F F, et al. Enhanced degradation of azo dyes wastewater by S-scheme heterojunctions photocatalyst g-C₃N₄/MoS₂ intimately coupled Rhodopseudomonas palustris with chitosan modified polyurethane sponge carrier[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(58): 22319-22333.
- [43] ALHAMAYANI A, AL-LEHAIBI M. The effect of adding hybrid nanoparticles (Al₂O₃-TiO₂) on the performance of parabolic trough solar collectors using different thermal oils and molten salts[J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2024, 59: 104593.
- [44] FAN E C, XU H L, SUN S P, et al. Significant enhancement of photocatalytic activity of g-C₃N₄/vermiculite composite by the introduction of nitrogen defects[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 669: 131510.
- [45] JIANG X D, XU C H, DU J M, et al. PVDF-based nanofiber membrane decorated with Z-scheme TiO₂/MIL-100(Fe) heterojunction for efficient oil/water emulsion separation and dye photocatalytic degradation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 688: 133605.
- [46] LIU H Y, SUN F Y, LI X, et al. G-C₃N₄/TiO₂/ZnIn₂S₄ graphene aerogel photocatalysts with double S-scheme heterostructure for improving photocatalytic multifunctional performances[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 259: 110746.
- [47] SHERAZ M, KIM J. Reusable MIL-100(Fe)-polyacrylonitrile-TiO₂ nanofiber webs for adsorption and decomposition of toluene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 496: 153542.