

NaOH 浓度对水热合成 TiO_2 纳米管形成 及光催化性能的影响

张 政¹, 郑建奎¹, 蒋彩云², 黄文鑫¹, 冯长生¹, 王玉萍¹

(1. 南京师范大学江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210023)

(2. 江苏经贸职业技术学院工程技术系, 江苏省食品安全工程技术研发中心, 江苏 南京 210007)

[摘要] 以二氧化钛 P25 和 NaOH 为原料, 通过水热法制备 TiO_2 纳米管, 考察了碱浓度对纳米管形成、晶型和形貌的影响。采用 XRD、TEM、BET、XPS 等对产物的组成、结构和形貌进行表征。结果表明, NaOH 浓度高于 10 mol/L 及以上时才能将体系中的 P25 颗粒溶解-结晶形成钛酸钠卷曲体; 水洗、酸洗和煅烧是形成锐钛矿相二氧化钛纳米管的必要步骤。当 NaOH 浓度为 10 mol/L 时, 纳米管的比表面积达到 213.30 m^2/g , 为 P25 的 4.2 倍; 金卤灯下照射 24 min 对 20 mg/L 亚甲基蓝的降解率可达 100%, 而 P25 仅为 63.38%。

[关键词] NaOH 浓度, TiO_2 纳米管, 水热法, 光催化, 亚甲基蓝

[中图分类号] O643, X703A **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2018)03-0052-07

Effect of NaOH Concentration on Formation and Photocatalytic Performance of TiO_2 Nanotubes Prepared by Hydrothermal Method

Zhang Zheng¹, Jia Jiankui¹, Jiang Caiyun², Huang Wenxin¹, Feng Changsheng¹, Wang Yuping¹

(1. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2. Department of Engineering and Technology, Jiangsu Institute of Commerce, Jiangsu Engineering and Research Center of Food Safety, Nanjing 210007, China)

Abstract: TiO_2 nanotubes were prepared via hydrothermal synthesis by taking titanium dioxide P25 and NaOH as raw materials. The effects of alkali concentration on nanotube formation, crystal form and morphology were investigated. The composition, structure and morphology of the as-prepared samples were characterized by XRD, TEM, BET and XPS. The results showed that the P25 particles in the system can be dissolved and crystallized to form sodium titanate curl body when the NaOH concentration was higher than 10 mol/L. The steps of washing, pickling and calcination were necessary to form anatase phase titanium dioxide nanotubes. When the concentration of NaOH was 10 mol/L, the specific surface area of nanotubes reached 213.30 m^2/g , which was 4.2 times as much as that of P25. In photodegradation test, when exposed to metal halide lamp for 24 min, the degradation rate of 20 mg/L methylene blue reached 100% for titanium dioxide nanotubes and 63.38% for P25, respectively.

Key words: NaOH concentration, TiO_2 nanotubes, hydrothermal method, photocatalysis, methylene blue

二氧化钛具有耐腐蚀、无毒、廉价、光催化能力强等优点^[1], 是最具有前途的光催化剂之一, 可用于光解水制氢、空气净化、污水处理、太阳能电池等诸多领域^[2]。 TiO_2 的形貌和结构对其性能有较大影响^[3], 与 TiO_2 纳米颗粒相比, 二氧化钛纳米管(TNTs) 有较大的比表面积、更高的光催化性能和光电转化效率^[4]。

TNTs 的优良性能也引起人们对其制备方法的广泛研究, 目前文献中报道的有模板法^[5]、阳极氧化法^[6]和水热法^[7]。水热法具有操作简单方便、能耗低和污染小等优点, 近年来被广泛采用^[8]。如 Yuan 等^[9]利用水热法制备了直径为 1 nm~3 nm, 长度为 50 nm~100 nm 的 TiO_2 纳米管。 Yao 等^[10]通过 TEM 观察到具有开口、多壁的纳米管, 并提出单层纳米片沿(001)方向卷曲成纳米管的机制; Kukovec 等^[11]认为纳米

收稿日期: 2018-06-06.

基金项目: 国家自然科学基金(51578295)、江苏省自然科学基金(BK20161479)、江苏省高校自然科学研究项目(16KJB150043)。

通讯联系人: 王玉萍, 博士, 教授, 研究方向: 纳米半导体光催化材料及其在环境中的应用. E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

环作为纳米种子经定向生长形成 TiO₂ 纳米管,提出晶体定向附着生长模型;Wang 等^[12]提出 3D→2D→1D 模型来解释二氧化钛纳米管的形成,即三维晶体的锐钛矿与 NaOH 反应形成二维层状的 TiO₂,随后通过卷曲形成一维的纳米管.而对于纳米管的化学组成观点也各有不同^[10,13-16].从 P25 经过碱液的水热反应和后处理获得 TNTs 的机理还有争议.一些研究也表明,水热反应的条件影响纳米管的结构和性能^[17],如水热反应温度^[18]、水热反应时间^[19]等对纳米管的形貌和性质产生影响.因此,为获得高效光催化材料,对合成工艺条件和后处理的研究是必要的.

本文以商品纳米氧化钛(P25)为原料,在氢氧化钠溶液中水热法制备二氧化钛纳米管.探讨了氢氧化钠浓度对水热样品及纳米管的结构和性能的影响,探讨了后处理过程在纳米管形成过程中的作用.以亚甲基蓝(MB)为污染目标物,考察 TiO₂ 纳米管光催化活性.

1 实验方法

1.1 实验试剂和仪器

氢氧化钠、盐酸均为分析纯试剂,购自国药集团化学试剂有限公司.亚甲基蓝(天津市化学试剂研究所),P25(Degussa,德国).超声波清洗机(KQ-100 型,昆山超声仪器有限公司),多头磁力加热搅拌器(HI-4 型,常州国华电器有限公司),电热鼓风干燥箱(GZX-9023MBE,上海博迅实业有限公司医疗设备厂).

1.2 样品的制备

将 0.8 g 的 P25 粉末加到 80 mL 一定浓度 NaOH 溶液中,超声 30 min 后,用磁力搅拌 30 min 至混合均匀,然后将乳白色的悬浮液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢的反应釜中(填充度 80%),置于 150 °C 的鼓风干燥箱中反应 24 h,待反应釜自然冷却到室温,生成的白色固体记为样品 SA;将 SA 样品用去离子水洗至中性,并在 100 °C 干燥,记为样品 SAW;用 0.1 mol/L 的稀盐酸浸泡 24 h 再用去离子水洗至中性,抽滤,干燥后记为样品 SWP;样品 SA、SAW 和 SWP 置于马弗炉中,程序升温 400 °C 下煅烧 2 h,产物用玛瑙研钵研磨成粉末,分别记为样品 SAT、SAWT 和 SWPT.

1.3 样品的表征

X 衍射(XRD)测量采用日本理学公司的 D/max-rc X 射线粉末衍射仪进行(Cu 靶 K α 线),管电压为 45 kV,管电流为 40 mA. X-射线光电子能谱(XPS)采用美国赛默飞世尔科技公司(Thermo Fisher Scientific)的 Escalab 250Xi 型能谱仪测试.透射电子显微镜(TEM)采用日本 HITACHI 公司的 H-7650 型透射电子显微镜测量.高倍透射电子显微镜(HRTEM)采用日本 JEOL 公司的 2100 型透射电子显微镜测量. N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布图测定用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2000 型吸附仪测定,根据 BET 和 BJH 方程计算样品的比表面积、孔径和孔容等结构参数.降解产物的吸光度由北京普析公司的 TU-1901 型光谱仪获得.

1.4 光催化性能测试

光催化降解实验采用 XPA-2 光化学反应仪,以自来水为冷却水,温度为室温,配制浓度为 20 mg/L 的亚甲基蓝溶液,催化剂加入量为 1 g/L,采用磁力搅拌与曝气法使溶液与催化剂充分混合在黑暗下吸附,达到吸附平衡后,在 250 W 金卤灯下进行光催化反应,每隔一定时间取样,样品用高速离心分离 15 min 后,取上层清液在紫外-可见分光光度计上测定溶液的吸光度,MB 测定波长为 664 nm. 根据公式 $D = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\%$ 计算 MB 的去除率,其中 A_0 为样品溶液初始吸光度, A_t 为光照一定时间后溶液的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 碱浓度对纳米管形成的影响

2.1.1 SA 样品的 XRD 分析

NaOH 浓度分别为 6 mol/L、8 mol/L、10 mol/L、12 mol/L 和 14 mol/L,按照方法 1.2 制备 SA 样品,图 1 为不同氢氧化钠浓度对 SA 样品组成的影响.由图 1 可见,碱浓度在 10 mol/L~12 mol/L 范围内,SA 样品产生更强的衍射峰,尤其是钛酸钠晶体.

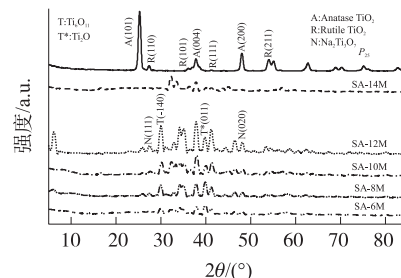


图 1 不同 NaOH 浓度下 SA 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of SA samples at different NaOH concentrations

2.1.2 SA 样品的 TEM 分析

图 2 为 NaOH 浓度对 SA 样品形貌的影响.

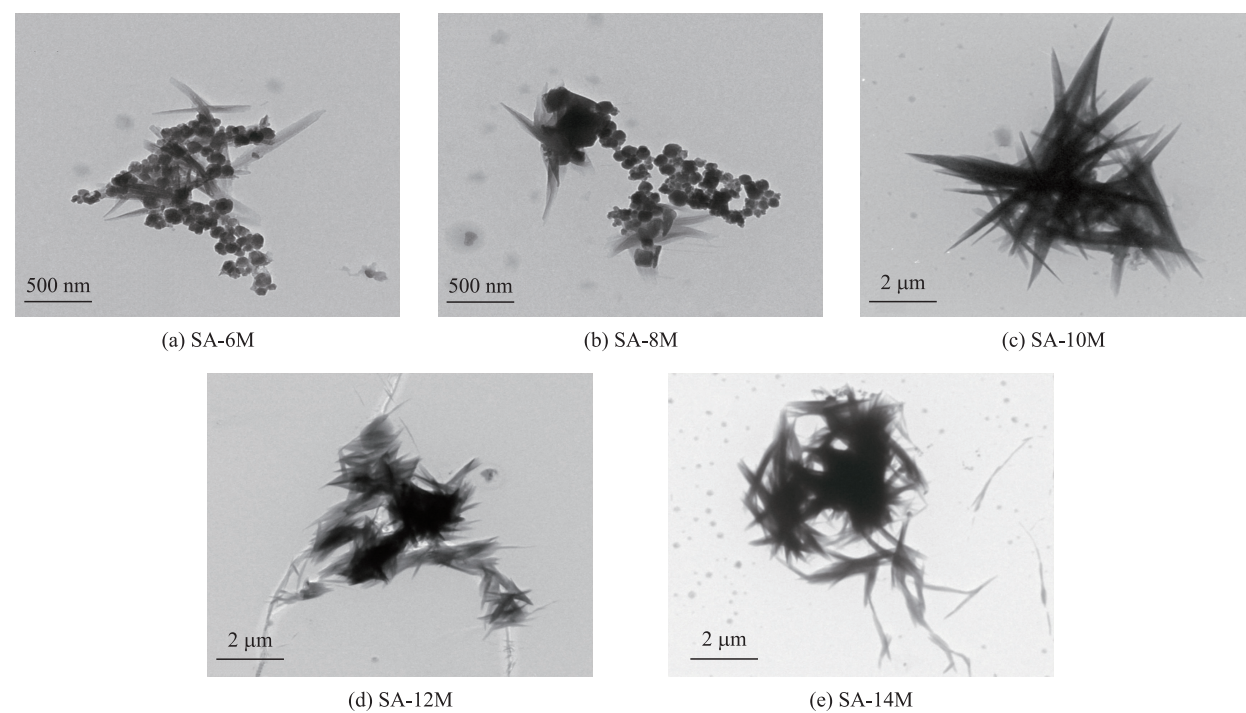


图 2 不同 NaOH 浓度下 SA 样品的 TEM 照片
Fig. 2 TEM images of SA samples at different NaOH concentrations

一般认为,原料 P25 在浓碱环境下首先溶解再重结晶形成层状钛酸钠产物^[12],片层长大后卷曲成管状体. 从图 2 中可见,当 NaOH 浓度低于 10 mol/L 时,水热样品中均含有较多没有溶解重构的 P25 纳米粒子,仅出现少量针状片体(见图 a 和 b);当 NaOH 浓度等于 10 mol/L 时,针状片体尺寸均匀且较大,说明碱浓度等于 10 mol/L 时系统中的 P25 粒子才能溶解完全. NaOH 浓度继续增大,所形成的针状体的尺寸有所减小,这可能是浓度过高导致钛酸盐层状结构变厚,只能部分弯曲形成较小尺寸的针状体.

2.1.3 SWPT 样品的 N₂ 吸附-脱附分析

图 3 为 SWPT 样品的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线和孔径分布图,从图中可看出,除 SWPT-14M 样品外,其他样品的吸附-脱附曲线为 IV 型等温线,曲线中的滞后环表明存在介孔结构. 根据 BET 方程和 BJH 方法计算样品的比表面积、孔径和孔容等孔结构参数见表 1. SWPT-10M 的比表面积为 P25 的 4.2 倍. 比表面积大可增加催化反应活性位点^[13]和提高电子-空穴分离效果^[14],提高催化剂的光催化活性.

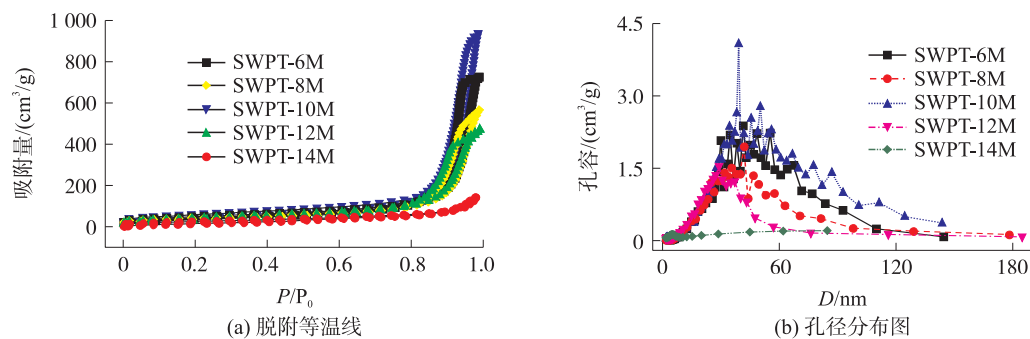


图 3 不同 NaOH 浓度下 SWPT 样品的吸附-脱附等温线及孔径分布图
Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curve of SWPT samples at different NaOH concentrations

表 1 不同 NaOH 浓度下 SWPT 样品的比表面积、孔容及孔径

| Table 1 Specific surface area, volume and pore diameter of SWPT samples at different NaOH concentrations | | | |
|--|--|------------------------------|---------|
| 样品 | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$ | 孔容/ (cm^3/g) | 平均孔径/nm |
| P25 | 50.37 | 0.1074 | 7.55 |
| SWPT-6M | 152.90 | 0.8712 | 23.01 |
| SWPT-8M | 178.70 | 1.1120 | 25.22 |
| SWPT-10M | 213.30 | 1.4260 | 27.14 |
| SWPT-12M | 156.00 | 0.7326 | 18.87 |
| SWPT-14M | 95.57 | 0.2179 | 9.21 |

2.1.4 SWPT-10M 样品的 TEM 分析

从图 4(a)中可见 TNTs 为杂乱无序堆积状态. 从图 4(b)可见,形成的氧化钛纳米管的外径约为 8 nm~10 nm,内径约为 3 nm~5 nm;纳米管的管壁由 4 个锐钛矿单层组成,共有 3 个层间距,层间距平均值为 0.566 nm. 从图 4(c)可知,晶格条纹间距为 0.356 nm,这与锐钛矿的(101)晶面对应^[15]. 从图(d)可知,样品只含有 C、O、Ti 元素,其中 C 杂质主要来源于测试过程中的碳污染. 将 SWPT-10M 样品的元素重量百分比换算成元素含量百分比为 C:22.92%、O:59.58%、Ti:17.50%,其中氧与钛的原子比约为 3.4:1.

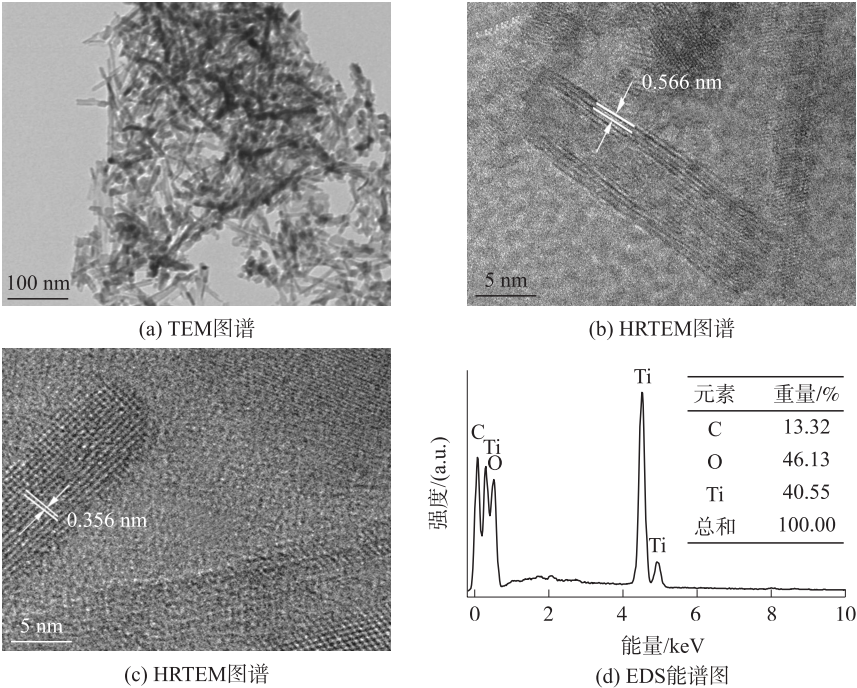


图 4 SWPT-10M 样品的 TEM 图谱(a)、HRTEM 图谱(b)、(c)和 EDS 能谱图(d)

Fig. 4 TEM(a)、HRTEM(b) and (c) images and EDS energy spectrum (d) of SWPT-10M sample

2.1.5 SWPT-10M 样品的 XPS 分析

图 5 为 SWPT 和 P25 的 HRXPS 图谱,样品中元素的含量见表 2.

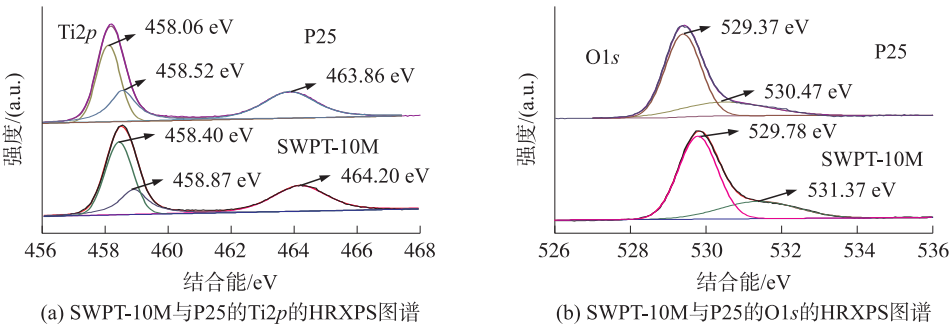


图 5 SWPT-10M 与 P25 的 Ti2p 的 HRXPS(a)、O1s 的 HRXPS(b) 图谱

Fig. 5 HRXPS spectra of Ti2p(a), O1s(b) in SWPT-10M and P25

如图 5(a)所示,SWPT-10M 样品含有 Ti 的两个特征峰,即 $Ti2p_{3/2}$ (458.40 eV、458.87 eV) 和 $Ti2p_{1/2}$ (464.20 eV),表明 SWPT 样品晶格中 Ti 以 Ti^{4+} 形式存在^[16]. 从图 5(b)中可见,P25 的 $O1s$ 特征峰分成 529.37 eV、530.47 eV 两个峰,对应于 Ti-O-Ti 的 $O1s$ 峰和表面羟基 Ti-OH 中的 $O1s$ 峰. 而 SWPT-10M 的 $O1s$ 特征峰分成 529.78 eV、531.37 eV 两个峰,说明制备成纳米管后 O 的特征峰的位置变化不大. 制备成纳米管后峰的面积发生变化,表明各种形式的氧含量产生变化^[17],其中吸附氧的含量有所增加. 制备成 TiO_2 纳米管后 $Ti2p$ 和 $O1s$ 结合能峰位均向高结合能方向移动,这与生成的氧空位有关^[18]. 从表 2 可看出,SWPT-10M 和 P25 中存在 C、Ti、O 3 种元素,其中 C 杂质主要来源于测试过程中 XPS 仪器本身的油污染碳. XPS 测定氧与钛的原子比约为 2.66:1,纳米管表面吸附氧含量较高,这与 EDS 分析结果相符.

2.1.6 二氧化钛纳米管的形成机理

图 6 为按照 1.2 中的方法,用 10 M NaOH 溶液溶解且水热反应 24 h,不同处理阶段所获得样品的 XRD 谱图.

经 MDI Jade5.0 软件分析,在图 6 中出现的 2θ 为 25.3° 、 37.8° 和 48.0° 衍射峰分别对应于锐钛矿 TiO_2 的 (101)、(004) 和 (200) 晶面; 2θ 为 41.32° 的衍射峰对应于金红石 TiO_2 的 (111) 晶面; 2θ 为 10.53° 、 24.32° 、 28.36° 和 47.78° 的衍射峰分别对应于 $Na_2Ti_3O_7$ 的 (100)、(102)、(111) 和 (020) 晶面. 从图 6 的结果可知,SA 样品为各种钛化合物的混合物. 经过水洗的样品 SAW 含有钛酸钠,水洗并酸洗后的产物 SWP 为 $H_2Ti_3O_7$ 化合物. 说明钛氧结合物 (Ti_6O_{11}) 等是碱热法的中间产物,而 $Na_2Ti_3O_7$ 可以通过酸进行层间离子交换,形成钛酸^[19]. 从样品 SA、SAW 和 SWP 的 XRD 图谱可知,经过 $400^\circ C$ 煅烧,SAT 样品仍为混合物;SAWT 主要为钛酸钠;SWPT 是锐钛矿相的 TiO_2 . 由此可见,钛酸在高温煅烧下将转变为 TiO_2 的锐钛矿或金红石晶型,但钛酸盐不会发生转晶^[19].

从图 7(a)可以清晰地看到 SA 样品是卷曲纳米片,卷曲体的长度约为 $2.5\ \mu m \sim 15\ \mu m$,外径为 $40\ nm \sim 500\ nm$. SA 样品煅烧后的 SAT 样品(见图 7b)仅见少量卷曲体,大部分已团聚,说明卷曲体在高温下不稳定,易坍塌. 从图 7(c)可见,SAW 样品为两端开口的纳米管,表明卷曲体经过水洗后已形成管状,这与 Kasuga 等^[20] 人的研究结果一致. 由图 7(d)可见,SWAT 样品呈现多层管状,说明煅烧有助于形成多层纳米

表 2 样品的化学组成及相对含量的 XPS 测试结果

Table 2 The chemical composition of the samples and relative content of the XPS test results

| 样品 | Ti/% | O/% | C/% |
|----------|-------|-------|------|
| P25 | 26.00 | 65.66 | 8.34 |
| SWPT-10M | 24.78 | 65.88 | 9.34 |

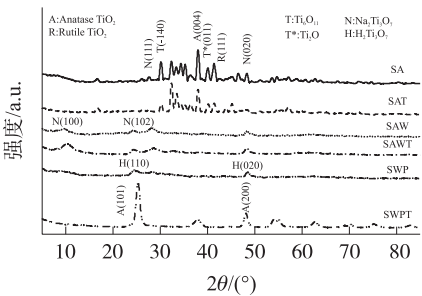


图 6 不同处理阶段样品的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of samples at different stages of treatment

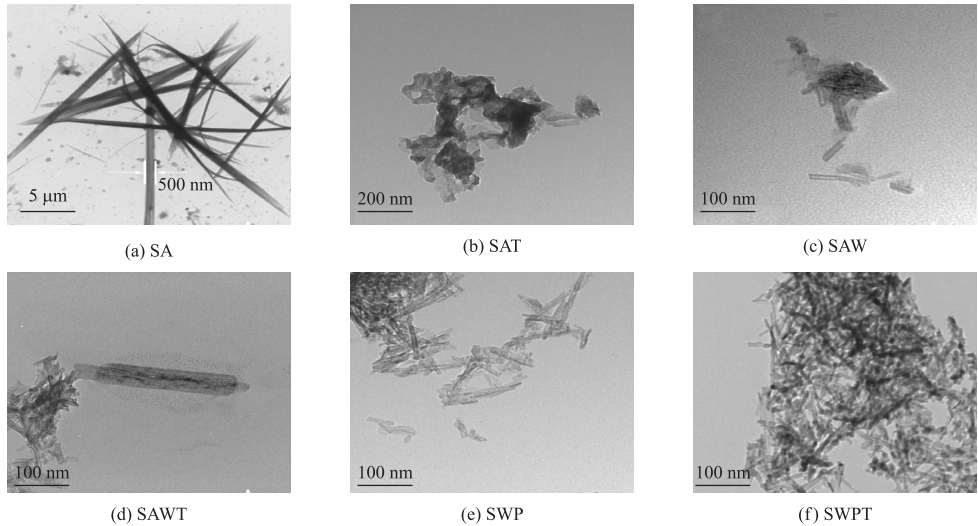


图 7 不同处理阶段样品的 TEM 图谱

Fig. 7 TEM of the samples in different stages of processing

管. 从图 7(e) 和 7(f) 可见, SWP 和 SWPT 样品均为管状纳米材料.

实验研究表明, 粒状 P25 在高温、高压及一定浓度碱环境下水热反应中, 通过溶解-结晶得到层状的钛酸盐; 由于氢原子的缺乏^[21] 及机械应力^[22] 的影响, 在形成片状钛酸盐的过程中层状钛酸盐卷曲形成不同尺寸的针状管体. 水洗导致反应环境的变化, 针状管体发生剥离^[20], 剥离下的钛酸盐片层为了降低自由能和静电斥力, 卷曲形成小尺寸的纳米管^[23]. 在酸洗过程中, 钛酸盐中的 Na⁺ 与 H⁺ 进行交换, Ti-O-Na 键被 Ti-OH 键取代生成钛酸. 煅烧过程中管状钛酸脱水形成管状氧化钛并在一定温度下发生晶型转变, 形成锐钛矿. 碱的浓度主要对纳米粒子的溶解和层状钛酸钠卷曲体形成起重要作用. 其形成机理和形貌变化示意图如图 8 所示.

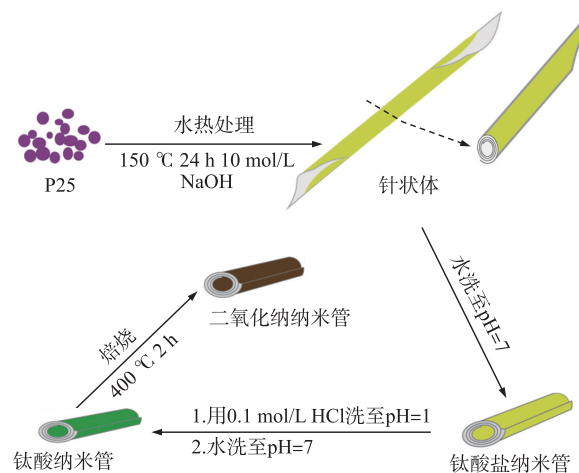


图 8 二氧化钛纳米管形成示意图

Fig. 8 Titanium dioxide nanotube formation diagram

2.2 光催化活性

按照实验方法 1.4, 通过在金卤灯照射下降解 MB 评价 SWPT-10M 样品的光催化性能, 实验结果见图 9.

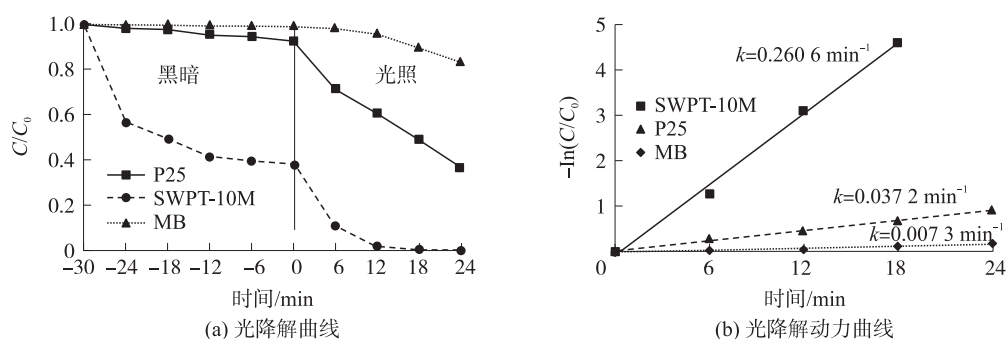


图 9 SWPT-10M、P25 对 MB 的光降解曲线(a) 及光降解动力曲线(b)

Fig. 9 Photocatalytic degradation(a) and kinetic plot of photocatalytic degradation(b) of MB over SWPT-10M, P25

光降解前先进行暗吸附, 约 30 min 达到吸附平衡. SWPT-10M 的吸附率为 61.75%, 而 P25 的吸附率仅为 7.39%, 前者为后者的 8.36 倍, 这与纳米管的比表面积大有关. 光照 24 min 后, SWPT-10M 的去除率为 100%, P25 的去除率仅为 63.38%. 从图 9(b) 可知, SWPT-10M 的降解速率 k 是 P25 的 7 倍, 表明纳米管比 P25 具有更快的降解效果. 催化剂表面吸附氧含量增多促使电子-空穴的有效分离, 从而提高其光催化活性^[24].

重复利用性是评价催化剂的重要指标, 为此进行了以下循环使用实验, 实验结果见图 10.

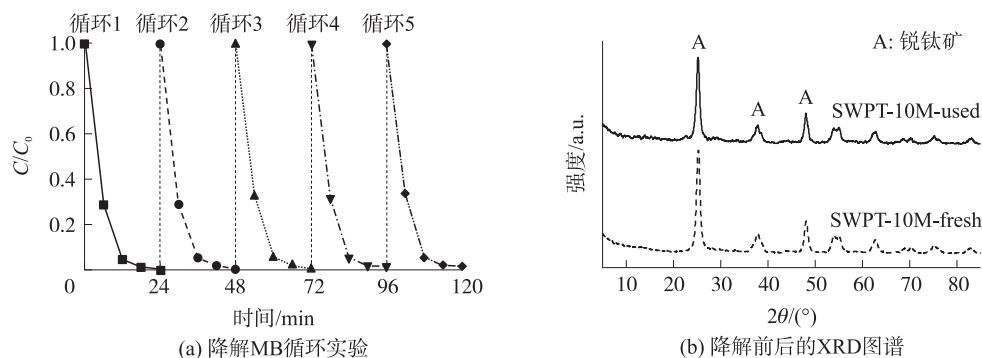


图 10 SWPT-10M 降解 MB 循环实验(a) 及降解前后的 XRD 图谱(b)

Fig. 10 Recycle experiments of photocatalytic degradation of MB(a), XRD patterns of SWPT-10M before and after photocatalytic degradation of MB(b)

从图 10(a) 中可见,SWPT-10M 对 MB 5 次的降解率分别为 100.00%、99.79%、99.74%、98.68%、98.65%。由于经过 5 次使用后催化剂样品略有损失,催化活性略有降低,但仍可达到 98.65% 以上,表明纳米管具有较高的催化活性及良好的稳定性。从图 10(b) 可以看出,重复使用后样品的衍射峰与初始样品的一致,表明 SWPT-10M 具有优良的可重复利用性和稳定性。

3 结论

以 P25 和 NaOH 为原料采用水热法制备了具有大比表面积、高催化活性的 TiO_2 纳米管。碱浓度会影响针状体的形成,酸洗、水洗和煅烧是获得高催化活性纳米管的必要条件。10 mol/L 条件下获得纳米管的比表面积为 $213.30 \text{ m}^2/\text{g}$,其对 20 mg/L 的亚甲基蓝吸附去除率是 P25 的 8.36 倍,光降解速率是 P25 的 7 倍。纳米管对 MB 具有很好的光催化效果及循环使用效果。

[参考文献]

- [1] ZHU J P, HOU H H, FENG M M, et al. Research progress on application of nano titanium dioxide in silicate industry[J]. Bulletin of the chinese ceramic society, 2016, 35(9): 2874-2851.
- [2] ZHAO B, LIN L, CHEN C, et al. Research progress on crystal growth mechanism of titania/titanate nano-powder materials[J]. Journal of inorganic materials, 2013, 28(7): 683-690.
- [3] FAN Z H, LIU D R, SHI G L, et al. Research progress in morphology-controllable hydrothermal synthesis of TiO_2 nanostructures[J]. Studies in synthetic chemistry, 2015, 3(3): 64-69.
- [4] LI T L, ZHANG Y, TAO W. The preparation and TiO_2 nanotubes photocatalytic degradation of methyl orange research[J]. Sichuan nonferrous metals, 2010(4): 20-23.
- [5] 王俏, 王威, 崔福义, 等. 二氧化钛纳米管的制备、改性及应用[J]. 化工进展, 2015, 34(5): 1311-1316.
- [6] ZHANG A Y, YU L Q, HE J D, et al. Photoelectrochemical properties of CdS- TiO_2 heterojunction nanocomposites[J]. Applied chemical industry, 2017, 46(3): 439-443.
- [7] WANG J R, LI W Y, YAO B D. Hydrothermally produced titania nanotubes: formation mechanism, influence factors and applications[J]. Materials review, 2016, 30(5): 144-152.
- [8] YNAG Z G, WANG Y, YAO X J, et al. Progress on preparation and application of titania nanotubes[J]. Applied chemical industry, 2014, 11: 2094-2096.
- [9] YUAN F, WU C, CAI Y, et al. Synthesis of phytic acid-decorated titanate nanotubes for high efficient and high selective removal of U(VI)[J]. Chemical engineering journal, 2017, 156(3): 353-365.
- [10] YAO B D, CHAN Y F, ZHANG X Y, et al. Formation mechanism of TiO_2 nanotubes[J]. Applied physics letters, 2003, 82(2): 281-283.
- [11] KUKOVECZ A, HODOS M, HORVATH E, et al. Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes[J]. Journal of physical chemistry, 2005, 109(38): 17781-17783.
- [12] WANG Y Q, HU G Q, DUAN X F, et al. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes[J]. Chemical physics letters, 2002, 365(5/6): 427-431.
- [13] PAVLOVIĆ D M, BABIĆ S, HORVAT A J M, et al. Sample preparation in analysis of pharmaceuticals[J]. Trac trends in analytical chemistry, 2007, 26(11): 1062-1075.
- [14] 杨志冲. 高效石墨相氮化碳基光催化材料的制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.
- [15] 李跃军, 曹铁平, 梅泽民, 等. Pr 掺杂 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维的制备及可见光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(12): 2313-2319.
- [16] SUN J, LIU S X. Preparation of lanthanum-doped TiO_2 film and its application for gaseous toluene removal[J]. Journal of inorganic materials, 2010, 25(9): 928-934.
- [17] LIU Z Q, MA J, ZHANG Z L, et al. $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ solid catalyst for simultaneous reduction of SO_2 and NO by CO II. physico-chemical properties of the catalyst[J]. Chinese journal of catalysis, 2004, 25(4): 302-308.
- [18] 魏学刚. TiO_2 基稀磁半导体的制备及室温铁磁性研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2014.
- [19] 赵斌. 特殊形貌 TiO_2 /钛酸盐纳米材料的合成与生成机理[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.

(下转第 64 页)

- [2] PRINCE M, COMAS-HERRERA A, KNAPP M, et al. World Alzheimer Report 2016: improving healthcare for people with dementia. Coverage, quality and costs now and in the future[R]. London: Alzheimer's Disease International, 2016.
- [3] KASA P, RAKONCZAY Z, GULYA K. The cholinergic system in Alzheimer's disease[J]. Trends in neurosciences, 1997, 52: 511-535.
- [4] DVIR H, SILMAN I, ROSENBERRY T L, et al. Acetylcholinesterase: from 3D structure to function[J]. Chemico-biological interactions, 2010, 187: 10-22.
- [5] NELSON L, TABET N. Slowing the progression of Alzheimer's disease; what works? [J]. Ageing research reviews, 2015, 23: 193-209.
- [6] LI Y, QIANG X M, LUO L, et al. Multitarget drug design strategy against Alzheimer's disease; Homoisoflavonoid Mannich base derivatives serve as acetylcholinesterase and monoamine oxidase B dual inhibitors with multifunctional properties [J]. Bioorganic and medicinal chemistry, 2017, 25: 714-726.
- [7] LI Y, QIANG X M, LUO L, et al. Aurone Mannich base derivatives as promising multifunctional agents with acetylcholinesterase inhibition, anti- β -amyloid aggregation and neuroprotective properties for the treatment of Alzheimer's disease [J]. European journal of medicinal chemistry, 2016, 126: 762-775.
- [8] LEMES L F N, DE ANDRADE RAMOS G, DE OLIVEIRA A S, et al. Cardanol-derived AChE inhibitors: towards the development of dual binding derivatives for Alzheimer's disease[J]. European journal of medicinal chemistry, 2016, 108: 687-700.
- [9] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09[Z]. Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
- [10] MORRIS G M, HUEY R, LINDSTROM W, et al. AutoDock4 and AutoDockTools4: automated docking with selective receptor flexibility[J]. Journal of computational chemistry, 2009, 30: 2785-2791.
- [11] JIANG N, MA J. Conformational simulations of aqueous solvated alpha-conotoxin GI and its single disulfide analogues using a polarizable force field model[J]. Journal of physical chemistry A, 2008, 112(40): 9854-9867.
- [12] WANG J M, WOLF R M, CALDWELL J W, et al. Development and testing of a general amber force field[J]. Journal of computational chemistry, 2004, 25: 1157-1174.
- [13] GENHEDEN S, RYDE U. The MM/PBSA and MM/GBSA methods to estimate ligand-binding affinities[J]. Expert opinion on drug discovery, 2015, 10: 449-461.
- [14] RAFI S B, CUI G L, SONG K, et al. Insight through molecular mechanics Poisson-Boltzmann surface area calculations into the binding affinity of triclosan and three analogues for FabI, the E. coli enoyl reductase[J]. Journal of medicinal chemistry, 2006, 49(15): 4574-4580.
- [15] WALLACE A C, LASKOWSKI R A, THORNTON J M. Ligplot: a program to generate schematic diagrams of protein-ligand interactions[J]. Protein engineering, 1995, 8(2): 127-134.

[责任编辑:顾晓天]

(上接第58页)

- [20] KASUGA T, HIRAMATSU M, HOSON A, et al. Titania nanotubes prepared by chemical processing[J]. Advanced materials, 2010, 11(15): 1307-1311.
- [21] ZHANG S, PENG L M, CHEN Q, et al. Formation mechanism of $H_2Ti_3O_7$ nanotubes[J]. Physical review letters, 2003, 91(25): 12475-12493.
- [22] BAVYKIN D V, PARMON V N, LAPKIN A A, et al. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO_2 nanotubes[J]. Journal of materials chemistry, 2004, 14(22): 3370-3377.
- [23] SUN X, LI Y. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes[J]. Chemistry, 2003, 9(10): 2229-2238.
- [24] 武伦鹏, 赵莲花, 张海明, 等. 光电流法研究 TiO_2 薄膜表面吸附氧对光催化活性的影响[J]. 物理化学学报, 2007, 23(5): 765-768.

[责任编辑:顾晓天]