

# Nd-Er/ZnO-TiO<sub>2</sub> 光催化剂 对 2,4-DCP 的光催化降解研究

陈昕海<sup>1,2</sup>, 陈 星<sup>1,2</sup>, 李廷真<sup>1,2\*</sup>

(1.三峡库区水环境演变与污染防治重庆高校市级重点实验室, 重庆 404100;

2.重庆三峡学院环境与化学工程学院, 重庆 404100)

**摘要:**以六水合硝酸锌[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]、六水合硝酸铈[Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]和五水合硝酸铒[Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O]为掺杂改性材料,采用溶胶-凝胶法制备锐钛矿型 Nd-Er/ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合光催化材料。利用 XRD、BET、SEM、UV-Vis 对所制光催化材料进行表征。以 2,4-DCP 为目标降解物,在高压汞灯与长弧氙灯照射下,验证所制复合光催化材料的光催化活性。光催化剂 1% Nd-1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 光催化效能最高。在紫外光下照射 2 h,对 2,4-DCP 降解率为 94.26%;在可见光下照射 6 h,对 2,4-DCP 降解率为 64.7%。

**关键词:**光催化;2,4-DCP;复合半导体;稀土共掺杂

**中图分类号:**0643

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2018)08-0152-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.08.033

## Study on photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol over Nd-Er/ZnO-TiO<sub>2</sub>

CHEN Xin-hai<sup>1,2</sup>, CHEN Xing<sup>1,2</sup>, LI Ting-zhen<sup>1,2\*</sup>

(1.Chongqing Key Laboratory of Water Environment Evolution and Pollution Control in Three Gorges Reservoir,

Chongqing 404100, China; 2.School of Environmental and Chemical Engineering, Chongqing Three Gorges

University, Chongqing 404100, China)

**Abstract:** Nd-Er/ZnO-TiO<sub>2</sub>, an anatase-type composite photocatalytic material is synthesized by sol-gel method through using Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O as doping modification materials and is characterized by means of X-ray diffraction (XRD), surface area analyzer (BET), scanning electron microscope (SEM) and UV diffuse reflectance analyzer (UV-Vis). With 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) as target degradation material, the photocatalytic activity of the synthesized composite photocatalytic materials is verified under irradiation of high voltage mercury lamp and long arc xenon lamp. It is found that 1%Nd-1%Er/5%ZnO-TiO<sub>2</sub> exhibits the highest photocatalytic efficiency and can make the degradation rate of 2,4-DCP reach 94.26% under ultraviolet light irradiation for 2 h and 64.7% under visible light irradiation for 6 h.

**Key words:** photocatalysis; 2,4-dichlorophenol; compound semiconductor; rare earth co-doped

近年来,随着经济的快速发展,作为城市的重要水源的人工湖的水质安全日益得到关注。有机酚类因易挥发、生物毒性大等特点成为水体主要污染物之一。为此,我国已将苯酚、2,4-二氯酚(2,4-Dichlorophenol,2,4-DCP)、2,4,6-三氯酚(2,4,6-Trichlorophenol,2,4,6-TCP)等 6 种有机酚列为重点控制对象。氯酚类化合物因其难以自然降解、生物积累性毒性大、环境持久性危害强,且因化工、冶炼等广泛存在于工业废水中<sup>[1-2]</sup>,其中 2,4-DCP 已

被美国环保局列入 129 种重点污染物防控对象之一,也被欧盟列入优先控制污染物<sup>[3-5]</sup>。如何去除水中 2,4-DCP 已成为环保领域热点之一<sup>[6-7]</sup>。

20 世纪 70 年代,以 TiO<sub>2</sub> 为主的光催化技术打开了解决环境污染的新窗口。TiO<sub>2</sub> 自身的无毒无污染、成本低廉、性质稳定等特征成为最热门的光催化研究对象<sup>[8]</sup>,而其光响应范围只局限于紫外光区,光生空穴与电子易复合等也阻碍了其进一步使用。近年来,为拓展光相应范围,增强光催化活性,

收稿日期:2017-12-13;修回日期:2018-06-19

基金项目:重庆市自然科学基金项目(cstc2013jcyjA20007);重庆市教委科学技术研究项目(KJ1710255);重庆市万州区科委资助项目(wzstc-042017104);重点实验室开放基金项目(WEPKL2012MS-05);“三峡库区水环境演变与污染防治”重庆高校市级重点实验室(WEP-KL2016LL-01)

作者简介:陈昕海(1990-),男,硕士研究生,研究方向为污染控制理论与技术,839508227@qq.com;李廷真(1978-),男,博士,教授,主要从事环境污染控制、环境化学、工业催化等相关领域的研究,通讯联系人,lingzhen@163.com。

对 TiO<sub>2</sub> 进行 ZnO 半导体复合及稀土掺杂已成为有效途径<sup>[9-10]</sup>。

笔者结合稀土共掺杂与 ZnO 复合半导体这 2 种重要的方法改性 TiO<sub>2</sub>, 以 2,4-DCP 为目标降解污染物进行光催化降解实验, 300 W 紫外与 300 W 长弧氙灯照射, 探讨了稀土掺杂浓度、煅烧时间、煅烧温度对光催化降解氯酚的影响机制。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯、六水合硝酸锌、六水合硝酸钕、五水合硝酸铟、四氨基安替比林、2,4-DCP、冰醋酸、无水乙醇、氯化铵、浓氨水、铁氰化钾, 均为分析纯(AR)。

布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪; 康塔 Autosorb-IQ2-MP-XR-VP 比表分析仪; 蔡司 EVO18 SEM 电镜; 紫外 UV3600 固体漫反射仪; 比朗光化学反应仪; T6 紫外分光光度计; 300 W 高压汞灯; 300 W 长弧氙灯。

### 1.2 光催化材料的制备

将 18 mL 钛酸丁酯与 21 mL 无水乙醇搅拌混匀得溶液 A; 将适量的硝酸锌和硝酸钕/硝酸铟与 6 mL 乙酸、3 mL 去离子水混合液加入到 21 mL 无水乙醇中, 混合得溶液 B; 在剧烈搅拌下将溶液 A 经滴液漏斗缓慢逐滴加至溶液 B 中, 在常温下搅拌形成透明溶胶。后经室温陈化、真空干燥、550℃ 高温煅烧 2 h, 制备出不同 ZnO 质量分数的 ZnO-TiO<sub>2</sub> 光催化剂。以 5% 的 ZnO-TiO<sub>2</sub> 为基准制备稀土单掺杂及稀土共掺杂光催化剂, 选取 1% Nd-1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 样品, 分别在不同煅烧时间以及不同煅烧温度下煅烧, 制备出不同影响因素(掺杂浓度、煅烧时间、煅烧温度)下的光催化材料。

### 1.3 溶液配制

由于 2,4-DCP 属于挥发性一元酚<sup>[11]</sup>, 故可采用较普遍的四氨基安替比林分光光度法对 2,4-DCP 的浓度进行检测。分别配制质量分数为 1% 和 4% 的四氨基安替比林溶液和铁氰化钾溶液, 另将适量氯化铵及浓氨水混合配制缓冲液。3 种溶液均置于 250 mL 容量瓶定容, 溶液配制完毕放入冰箱冷冻保存。

### 1.4 试验方法与光催化活性评价

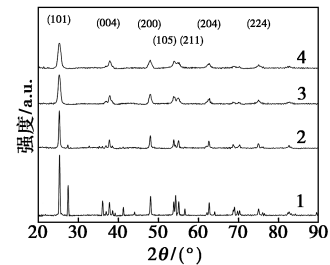
将 50 mg 光催化粉体置于 50 mL 50 mg/L 的 2,4-DCP 溶液中, 用磁力搅拌器搅拌均匀, 使粉体表面与溶液达到吸附平衡。分别在 300 W 高压汞灯与 300 W 长弧氙灯下照射。每隔一定时间取样

离心分离, 取离心后的上层清液 2.5 mL, 与 1 mL 缓冲液、2 mL 四氨基安替比林溶液、2 mL 铁氰化钾溶液混合, 并加蒸馏水稀释至 50 mL, 静置 5 min 后, 用紫外分光光度计在波长 510 nm 处测吸光度。由 2,4-DCP 标准曲线 $[p = (A - 0.0024) / 0.0023, R^2 = 0.9977]$ 计算 2,4-DCP 的浓度( $P_t$ ), 根据反应前后的浓度计算 2,4-DCP 光催化降解率。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

光催化剂纯 TiO<sub>2</sub>、5% ZnO-TiO<sub>2</sub>、2% Nd/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>、1% Nd-1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—纯 TiO<sub>2</sub>; 2—5% ZnO-TiO<sub>2</sub>; 3—2% Nd/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>; 4—1% Nd-1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>

图 1 不同掺杂体系光催化剂的 XRD

由图 1 可以看出, 纯 TiO<sub>2</sub> 粉体在 27.5° 出现金红石型衍射峰且峰强度很高<sup>[12]</sup>, 经 ZnO 复合改性后, 5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 粉体在 27.4° 出现金红石型衍射峰, 但峰强度降低。经稀土掺杂改性后的 TiO<sub>2</sub> 在  $2\theta = 25.3$  (晶面 101)、37.9 (晶面 004)、48.0 (晶面 200)、55.2 (晶面 211)、62.7 (晶面 204)、68.9 (晶面 220)、70.3 (晶面 215)、75.1 (晶面 224) 附近表现出明显的锐钛矿特征衍射峰<sup>[13]</sup>, 无金红石型特征衍射峰。改性制得的粉体为锐钛矿型, 稀土掺杂后, 可抑制金红石型出现。不同掺杂体系的光催化剂粉体的特征衍射峰由下往上峰强度逐渐减弱且逐渐宽化。根据 Scherrer 公式  $D = 0.89k\lambda / (b \times \cos \theta)$ <sup>[14]</sup>, 得出各样品平均晶体粒径 ( $D$ ), 纯 TiO<sub>2</sub> 的平均粒径为 29.06 nm, 经过改性后的 5% ZnO-TiO<sub>2</sub>、2% Nd/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>、1% Nd-1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 平均粒径分别为 24.34、12.81 nm 和 10.91 nm, 相对于纯 TiO<sub>2</sub>, 平均粒径减小率分别达到 16.24%、55.92%、62.46%。

1% Nd+1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 光催化剂在不同时间与不同温度煅烧下粉体的 XRD 如图 2 所示。

由图 2(a) 可以看出, 4 条谱线从下到上(8 h→

6 h→4 h→2 h), 在  $2\theta=25.3^\circ$  (101) 的锐钛矿特征衍射峰的峰强度逐渐降低, 峰宽逐步变宽, 根据 Scherrer 公式  $D=0.89k\lambda/(b\times\cos\theta)^{[14]}$ , 粒径逐渐变小。由图 2(b) 可以看出, 5 条谱线从下到上 (650℃→600℃→550℃), 在  $2\theta=25.3^\circ$  (101) 的锐钛矿特征衍射峰的峰强度逐渐降低, 峰宽逐步变宽; 550℃→500℃→450℃, 在  $2\theta=25.3^\circ$  (101) 的锐钛矿特征衍射峰的峰强度逐渐增强, 峰宽逐步变窄。

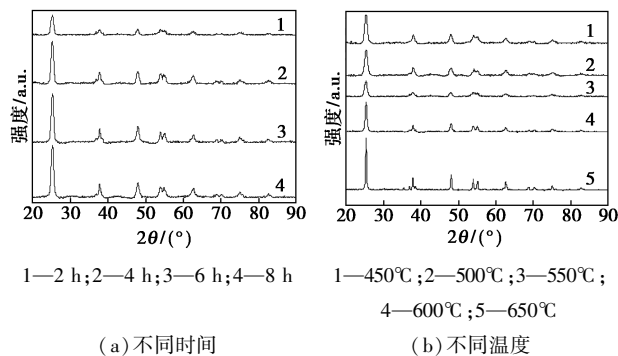


图 2 1% Nd+1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 光催化剂在不同时间与不同温度煅烧下粉体的 XRD

### 2.2 样品比表面积分析

不同样品的比表面积如表 1 所示。

表 1 不同样品的比表面积

| 样品处理                                | 比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------|---|
| TiO <sub>2</sub>                    | 4.429                                   |
| 5% ZnO-TiO <sub>2</sub>             | 16.553                                  |
| 1.5% Nd/5% ZnO-TiO <sub>2</sub>     | 66.814                                  |
| 2% Nd/5% ZnO-TiO <sub>2</sub>       | 71.870                                  |
| 1.5% Er/5% ZnO-TiO <sub>2</sub>     | 48.435                                  |
| 2% Er/5% ZnO-TiO <sub>2</sub>       | 53.320                                  |
| 2% Nd-2% Er/5% ZnO-TiO <sub>2</sub> | 62.231                                  |
| 1% Nd-1% Er/5% ZnO-TiO <sub>2</sub> | 81.623                                  |

由表 1 并结合图 1 可知, 稀土掺杂后的确能细化 TiO<sub>2</sub> 晶体粒径, 比表面积相应增大, 其中样品 1% Nd-1% Er-5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 比表面积最大, 相较于纯 TiO<sub>2</sub> 与 5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 有较大提升, 对比于稀土单掺杂的 2% Nd/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>、2% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 也分别有 13.57% 和 53.08% 的提升。

### 2.3 样品 SEM 分析

不同体系光催化剂的 SEM 图如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 所有样品均出现不同程度团聚现象, 这是溶胶-凝胶法制备粉体在高温煅烧中引起的。图 3(a) 中 TiO<sub>2</sub> 颗粒较规整, 图 3(b) 与图

3(a) 相比, 在纳米 TiO<sub>2</sub> 表面出现较多均匀细小颗粒, 这是由于 ZnO 已掺杂入纳米 TiO<sub>2</sub>, 并形成 ZnO-TiO<sub>2</sub> 二元复合半导体。图 3(c) 与图 3(d) 稀土掺杂后呈现较多块状结构, 这是稀土掺杂后引起了 TiO<sub>2</sub> 晶格畸变, 使其表面形貌发生改变。

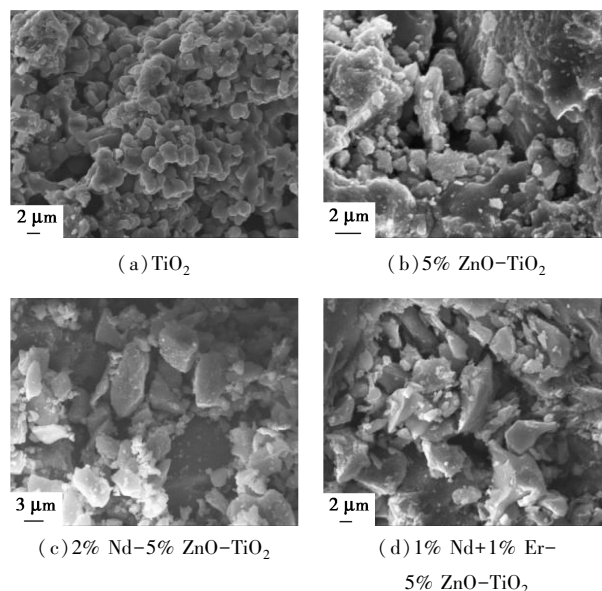
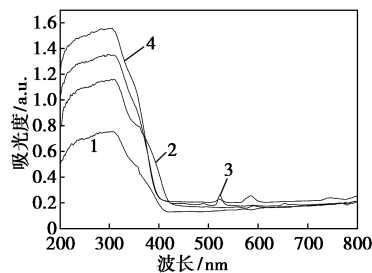


图 3 不同样品的 SEM 图

### 2.4 样品紫外漫反射 UV-Vis 分析

不同样品紫外漫反射图如图 4 所示。



1—纯 TiO<sub>2</sub>; 2—5% ZnO-TiO<sub>2</sub>; 3—2% Nd/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>; 4—1% Nd-1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>

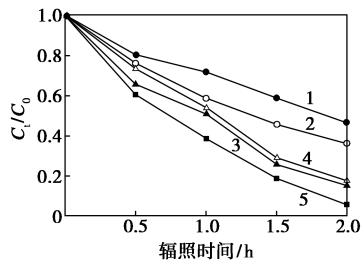
图 4 不同样品的 UV-Vis 漫反射谱图

由图 4 可以看出, 4 个样品在紫外光区都有强烈吸收。且经过 ZnO 复合与稀土掺杂后, 其紫外光区吸光度均较纯 TiO<sub>2</sub> 有明显提高。掺杂稀土与氧化锌后的粉体吸收光谱有一定程度红移, 使禁带宽度变窄, 可见光区吸收有所增强。稀土共掺杂的样品对 2,4-DCP 的光催化降解能力增强。由于 Nd<sup>3+</sup> 的离子半径 (0.099 nm) 与 Er<sup>3+</sup> 的离子半径 (0.088 nm) 均远大于 Ti<sup>4+</sup> 的离子半径 (0.068 nm), 故稀土 Nd<sup>3+</sup> 与 Er<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 经高温煅烧以形成氧化物分散在 TiO<sub>2</sub> 表面。因稀土 Nd<sup>3+</sup> 与 Er<sup>3+</sup> 的离子半径大于

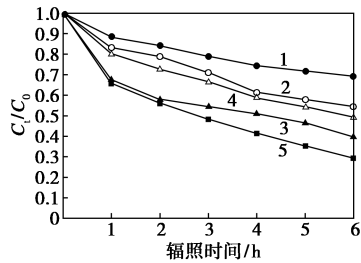
Ti<sup>4+</sup>, 可使晶格发生畸变, 晶格常数增大, 使可见光光响应增强。

### 2.5 光催化活性研究

不同样品在紫外与可见光下光催化降解 2,4-DCP 的活性曲线如图 5 所示。



(a) 紫外光



(b) 可见光

1—纯 TiO<sub>2</sub>; 2—5% ZnO-TiO<sub>2</sub>; 3—2% Nd/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>; 4—2% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>; 5—1% Nd-1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>

图 5 不同光催化剂在紫外、可见光下光催化降解 2,4-DCP 曲线

由图 5(a) 可以看出, 不同样品在紫外光下对 2,4-DCP 有着不同的降解效率, 经 ZnO 复合与稀土掺杂的样品光催化活性均比纯 TiO<sub>2</sub> 高。利用紫外光照射 2 h, 纯 TiO<sub>2</sub>、5% ZnO-TiO<sub>2</sub>、2% Nd/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>、2% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>、1% Nd-1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 对 2,4-DCP 的降解率分别为 53.40%、63.82%、84.70%、82.44%、94.26%, 稀土掺杂对改善 TiO<sub>2</sub> 降解 2,4-DCP 更为明显。由图 5(b) 可以看出, 稀土共掺杂 1% Nd-1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 的样品在可见光照射 6 h 表现出较高降解率, 为 64.7%, 高于 2% Nd/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 的 54.26% 和 2% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 的 49.04%。不同样品在紫外与可见光下光催化降解 2,4-DCP 的活性如表 2 所示。由表 2 可以看出, 光催化剂 1% Nd-1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 在紫外光与可见光下光催化降解 2,4-DCP 活性最高, 紫外光照射下纯 TiO<sub>2</sub>、5% ZnO-TiO<sub>2</sub>、2% Nd/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>、2% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 的降解率分别提高 76.52%、47.71%、11.29%、14.34%; 可见光照射下纯 TiO<sub>2</sub>、5% ZnO-TiO<sub>2</sub>、2%

Nd/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>、2% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 的降解率分别提高 204.9%、63.88%、19.24%、31.93%。

表 2 不同样品在紫外与可见光下光催化降解 2,4-DCP 的活性

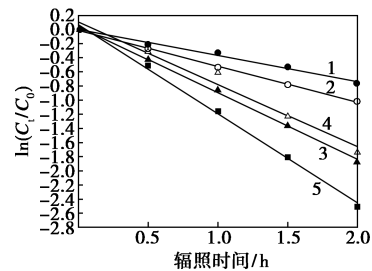
| 样品                                  | 紫外光照射 2 h 降解率/% |       |       |       |
|-------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|
|                                     | 0.5 h           | 1 h   | 1.5 h | 2 h   |
| TiO <sub>2</sub>                    | 16.48           | 28.18 | 41.22 | 53.40 |
| 5% ZnO-TiO <sub>2</sub>             | 23.82           | 41.22 | 52.26 | 63.82 |
| 2% Nd/5% ZnO-TiO <sub>2</sub>       | 34.26           | 49.04 | 74.26 | 84.70 |
| 2% Er/5% ZnO-TiO <sub>2</sub>       | 26.44           | 45.72 | 70.78 | 82.44 |
| 1% Nd-1% Er/5% ZnO-TiO <sub>2</sub> | 39.48           | 61.22 | 81.22 | 94.26 |

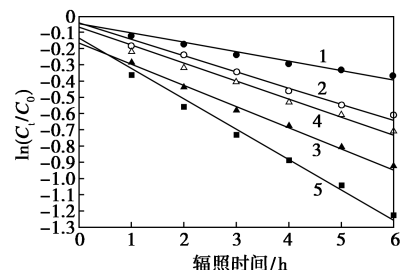
| 样品                                  | 可见光照射 6 h 降解率/% |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                     | 1 h             | 2 h   | 3 h   | 4 h   | 5 h   | 6 h   |
| TiO <sub>2</sub>                    | 11.66           | 16.00 | 21.22 | 25.26 | 28.18 | 30.78 |
| 5% ZnO-TiO <sub>2</sub>             | 16.86           | 21.22 | 29.02 | 38.66 | 42.08 | 45.56 |
| 2% Nd/5% ZnO-TiO <sub>2</sub>       | 32.56           | 40.08 | 44.56 | 49.04 | 53.40 | 60.34 |
| 2% Er/5% ZnO-TiO <sub>2</sub>       | 19.74           | 27.30 | 33.41 | 41.22 | 45.56 | 50.78 |
| 1% Nd-1% Er/5% ZnO-TiO <sub>2</sub> | 34.26           | 43.82 | 51.66 | 58.58 | 64.70 | 70.78 |

### 2.6 光催化动力学研究

以  $\ln(C_t/C_0)$  对反应时间  $t$  作图, 线性拟合后得到的不同光催化剂在紫外光与可见光下光催化降解 2,4-DCP 动力学曲线如图 6 所示。



(a) 紫外光



(b) 可见光

1—纯 TiO<sub>2</sub>; 2—5% ZnO-TiO<sub>2</sub>; 3—2% Nd/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>; 4—2% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>; 5—1% Nd-1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub>

图 6 不同光催化剂在紫外、可见光下光催化降解 2,4-DCP 动力学曲线

由图 6 可以看出, 光催化降解反应遵循 Langmuir-

Hinshelwood 方程。

不同样品在紫外光和可见光下光催化降解 2,4-DCP 的一级反应动力学常数和相关系数如表 3 所示。

表 3 光催化降解 2,4-DCP 的一级反应动力学常数和  
相关系数

| 样品  | $K_{app-UV}/$<br>$h^{-1}$ | $R^2$  | $K_{app-Vis}/$<br>$h^{-1}$ | $R^2$  |
|---|---------------------------|--------|----------------------------|--------|
| TiO <sub>2</sub>  | 0.3818                    | 0.9859 | 0.0613                     | 0.9520 |
| 5% ZnO-TiO <sub>2</sub>   | 0.5084                    | 0.9991 | 0.1014                     | 0.9786 |
| 2% Nd <sup>3+</sup> /5% ZnO-TiO <sub>2</sub>                      | 0.9387                    | 0.9713 | 0.1541                     | 0.9649 |
| 2% Er <sup>3+</sup> /5% ZnO-TiO <sub>2</sub>                      | 0.8698                    | 0.9688 | 0.1182                     | 0.9718 |
| 1% Nd <sup>3+</sup> -1% Er <sup>3+</sup> /5% ZnO-TiO <sub>2</sub> | 1.2504                    | 0.9957 | 0.2051                     | 0.9740 |

注:  $K_{app-UV}$  和  $K_{app-Vis}$  分别为紫外光和可见光下的表观速率常数。

由表 3 可以看出,表观速率常数可由 Langmuir-Hinshelwood 方程推导<sup>[18-19]</sup>。表观速率常数大的样品其光催化反应速率更快,紫外光照射下的表观速率常数大于可见光照射下的表观速率常数。反应速率常数用  $\ln(C_t/C_0) = K_{app}t$  计算( $C_0$  为初始浓度,  $C_t$  为不同降解时间所对应的浓度,  $K_{app}$  为表观速率常数,  $t$  为反应时间)。

### 3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法成功制备出稀土 Nd、Er 单掺杂及稀土 Er-Nd 共掺杂的 ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合半导体光催化剂。比较不同掺杂体系光催化剂的光催化活性。1% Nd+1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 在紫外与可见光照射下具有较高的活性。

(2) 通过对样品的 XRD 表征、比表面积分析、扫描电镜与紫外漫反射 UV-Vis 的分析可知, ZnO 复合改性及稀土 Er、Nd 掺杂可增大 TiO<sub>2</sub> 比表面积, 细化 TiO<sub>2</sub> 粒径, 增强紫外光吸收能力, 拓展可见光光响应范围, 使光催化剂 TiO<sub>2</sub> 对 2,4-DCP 光催化降解效率有一定提高。

(3) 所制得的光催化剂对 2,4-DCP 有较好的光催化降解, 样品 1% Nd+1% Er/5% ZnO-TiO<sub>2</sub> 在紫外照射 2 h 与可见光照射 6 h 对 2,4-DCP 的降解率分别为 94.26% 和 64.7%, 通过对样品光催化降解的反应动力学分析可知, 在紫外光照射下的 2,4-DCP 光催化降解速率大于可见光照射下的 2,4-DCP 光催化降解速率。

### 参考文献

- [1] Ruder A M, Yin J H. Mortality of US pentachlorophenol production workers through 2005[J]. *Chemo Sphere*, 2011, 83(6): 851-861.
- [2] 余丽琴, 赵高峰, 冯敏, 等. 典型氯酚类化合物对水生生物的毒性研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(5): 658-670.
- [3] 姜梅, 牛世全, 展惠英, 等. 氯酚类化合物的微生物降解研究进展[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(6): 1003-1006.
- [4] 卢远刚, 杨迎春, 刘盛余, 等. 氮掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化剂可见光催化降解 2,4-二氯酚[J]. *应用化学*, 2012, 29(9): 1023-1029.
- [5] 邵超, 张少栋, 阴永光, 等. 太阳光下水中 2,4,6-三氯酚的光解机制研究[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(8): 2380-2387.
- [6] 高乃云, 祝淑敏, 马艳, 等. 2,4,6-三氯酚的 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化学降解[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(3): 1262-1268.
- [7] 陈菊香, 高乃云, 鲁仙, 等. UV/PS 降解水中 2,4-二氯苯酚及毒性评价研究[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(1): 162-166.
- [8] 陈星, 王小丽, 付川, 等. 不同氮源制备的 N-TiO<sub>2</sub> 及其光催化活性比较[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(10): 3178-3183.
- [9] Ding S W, Wang L Y, Zhang S Y, *et al.* Synthesis structure and photocatalytic of nano-TiO<sub>2</sub>-ZnO [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 19(6): 631-635.
- [10] 周密. Er/Nd 掺杂 TiO<sub>2</sub> 基光阳极的改性及光电性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [11] 刘羽, 刘永军, 段婧琦, 等. 物化-生化组合工艺处理兰炭废水中挥发酚的去除特性分析[J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(3): 34-38.
- [12] 刘丽静. 纳米 Eu<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 光催化剂降解罗丹明 B [J]. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, 2014, (1): 96-99.
- [13] Mishra T, Mahato M, Aman N, *et al.* A mesoporous WN co-doped titania nanomaterial with enhanced photocatalytic aqueous nitrate removal activity under visible light [J]. *Catal Sci Technol*, 2011, 1: 609-615.
- [14] Wang Y Y, Zhou G W, Li T D, *et al.* Catalytic activity of mesoporous TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> photocatalysts for the decomposition of methyl orange under solar simulated light [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10: 412-415.
- [15] 李川, 李兆华, 刘松, 等. 氟掺杂纳米氧化钛的制备及日光敏催化活性的研究[J]. *科技创新导报*, 2009, 17: 1-2.
- [16] 姜鸿基, 李彦锋, 叶正芳, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备及在降解有机物方面的研究进展[J]. *功能材料*, 2002, 33(4): 360-362.
- [17] 徐文国, 贾燕, 沙晶, 等. 铜钨共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解偏二甲胍废水[J]. *北京理工大学学报*, 2010, 30(8): 988-991.
- [18] 孙振世, 杨晔, 陈英旭, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化降解 2,4-二氯酚的动力学研究[J]. *环境科学学报*, 2003, 23(6): 716-720.
- [19] Yah P P, Jiang H Q, Zang S Y, *et al.* Sol-solvothetmal preparation and characterization of (Yb, N)-codoped anatase-TiO<sub>2</sub> nano-photocatalyst with high visible light activity [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 139: 1014-1022. ■