

TiO₂/锂硅粉-H₂O₂体系光催化降解邻苯二甲酸二甲酯机理分析

冉孟家¹, 谷晋川^{2*}, 余乐¹

(1. 西华大学土木建筑与环境学院, 四川 成都 610039;

2. 西华大学食品与生物工程学院, 四川 成都 610039)

摘要:利用自制的TiO₂/锂硅粉催化剂与H₂O₂联用进行光催化降解邻苯二甲酸二甲酯(DMP)废水研究。实验结果表明, TiO₂/锂硅粉与H₂O₂联用是降解DMP的有效方法, 当TiO₂/锂硅粉投加量为1.2 g/L、H₂O₂体积分数为2.0 mL/L、初始pH=8.0时, 反应10 h的DMP降解率最大, 为89.18%。通过LC/MS分析反应过程中DMP的降解产物, 主要包括侧链缩合成环生成的水杨酸、羟基化产物邻苯二酚和苯环开环生成的2-羟基异丁酸。初步推测TiO₂/锂硅粉-H₂O₂体系下DMP的碳链断裂从侧链开始。

关键词:光催化; 邻苯二甲酸二甲酯; 高级氧化; 降解物; 降解机理

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)03-0167-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.036

Analysis on mechanism of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate over TiO₂/lithium silicate powder-H₂O₂ system

RAN Meng-jia¹, GU Jin-chuan^{2*}, YU Le¹

(1. College of Civil Architecture and Environment, Xihua University, Chengdu 610039, China;

2. College of Food and Biological Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: Photocatalytic degradation of dimethyl phthalate (DMP) wastewater is performed through combining use of self-made TiO₂/lithium silicon powder catalyst and H₂O₂. Experimental results show that the TiO₂/lithium silicon powder-H₂O₂ technology is an effective method for degrading DMP. The degradation rate of DMP reaches the biggest, 89.18% when the dosage of TiO₂/lithium silicon powder is 1.2 g·L⁻¹, the dosage of H₂O₂ is 2.0 ml·L⁻¹, the initial pH = 8.0 and reaction lasts for 10 h. It is found by LC/MS analysis that the degradation products of DMP during the reaction mainly include salicylic acid that is formed through side chain condensing into ring, catechol that is a hydroxylated product and 2-hydroxyisobutyric acid that is formed by ring opening of benzene. It is presumed that the carbon chain cleavage of DMP starts from the side chain under TiO₂/Lithium silicon powder-H₂O₂ system.

Key words: photocatalysis; dimethyl phthalate; advanced oxidation; degradation products; degradation mechanism

邻苯二甲酸二甲酯(Dimethyl phthalate, DMP)是钛酸酯类(PAEs)化合物中的一种,是一种与多种树脂都有很强溶解力的增塑剂^[1]。由于DMP与塑料主体结构间并非以化学键相结合^[2],在这些产品的制备和使用过程中会不断释放到周围环境中,造成对空气、水和土壤的污染^[3-5]。研究表明,DMP会影响雄性动物的生殖器发育,对肝脏也有毒害作用甚至致癌变^[6-8]。同时,DMP还是一种内分泌干扰物,能麻醉、抑制中枢神经,使人产生易睡、昏迷等症状,具有致畸、致癌和诱导基因突变等特点^[9]。DMP是目前最常用的5种PAEs中用量较多、水溶性最强的一种,已被美国环境保护署及中国列为优

先控制污染物^[10-11]。

目前,DMP的处理方法主要有物理法^[12]、生物法^[13]和化学法^[14]。研究表明^[15-16],UV/TiO₂和UV/H₂O₂体系均能有效去除水中DMP,但UV/TiO₂/H₂O₂体系降解DMP废水鲜有报道。笔者设计研究了TiO₂-H₂O₂联用技术光降解DMP废水,利用紫外光加速分解H₂O₂以及提高TiO₂的光催化活性,能有效去除废水中的DMP。锂硅粉^[17]作为一种冶炼废料,将其作为催化剂载体,对固体废物的综合利用具有一定的意义。通过分析该体系下DMP降解机理,对实际DMP废水的处理提供一定的理论依据。

收稿日期:2019-05-21;修回日期:2020-01-08

基金项目:西华大学研究生创新基金(yejj2017182)

作者简介:冉孟家(1992-),男,硕士研究生,研究方向为污染控制理论与技术,534971697@qq.com;谷晋川(1964-),男,博士,教授,研究方向为环境污染防治与治理技术研究,通讯联系人,gu6471@163.com。

1 实验部分

1.1 材料、试剂、仪器

实验所用的废水为 10~50 mg/L 的 DMP 模拟废水;TiO₂/锂硅粉(自制);H₂SO₄、NH₃·H₂O、30% H₂O₂、DMP,均为分析纯;工业偏钛酸(钛质量分数为 54.5%左右,攀钢集团生产);蒸馏水。

UV2400 型紫外-可见分光光度计,上海舜宇恒平科学仪器有限公司生产;Belsorp max 型比表面分析仪,大昌华嘉商业(中国)有限公司生产;超高效液相色谱仪,岛津公司生产;质谱仪(配有(ESI)源),AB SCIEX 公司生产;GS-801A 型紫外灯,东莞市金卫士生物科技有限公司生产。

1.2 TiO₂/锂硅粉的制备和表征

准确称取 2.0 g 工业偏钛酸,加入 4 mL 蒸馏水制成浆液(A);将 A 液置于磁力搅拌器中边加热边加入 10 mL H₂SO₄,升温至 100℃持续 1 h 左右,得到澄清的 TiOSO₄ 溶液(B)。向 B 液中加入 20 g 经预处理的锂硅粉(主要成分如表 1 所示),用氨水溶液[V(氨水):V(水)=1:1]调节 pH=1.5,调节温度为 75℃,陈化 60 min。经过滤、干燥后,在 600℃下焙烧 120 min 得到 TiO₂/锂硅粉催化剂。

表 1 锂硅粉主要化学成分

主要成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO
质量分数/%	59.99	18.33	4.28	0.56	0.42
主要成分	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	H ₂ O
质量分数/%	0.43	0.36	0.73	6.08	2

采用比表面及孔径分析仪,以液氮为吸附质对催化剂比表面和孔径进行分析表征。

1.3 光催化反应装置

光催化反应实验在密闭的反应装置中进行,反应装置与参考文献[18]中报道的相同,主要包括 250 mL 烧杯、紫外灯(λ=254 nm)、磁力搅拌器等装置,紫外灯与烧杯的距离为 10 cm。反应进行时,开启紫外灯和磁力搅拌器,每隔 2 h 取 1 次样。

1.4 分析方法

1.4.1 DMP 降解率

配制一定浓度的 DMP 溶液,在其最佳波长(227 nm)下测定其吸光度值,绘制 DMP 溶液标准曲线,得到公式 $y=0.0476x+0.2525$, $R^2=0.9992$ 。DMP 的降解率计算式为:

$$\eta = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\%$$

式中:A₀ 为原溶液的吸光度值;A 为反应后的吸光

度值。

1.4.2 DMP 中间产物检测

利用液相色谱/质谱仪(LC/MS)测定 DMP 溶液光催化降解中间产物。

(1)HPLC 分析条件:色谱柱为赛默飞 C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm×2 μm),进样量为 2 μL,流速为 0.25 mL/min,流动相为 V(甲醇):V(水)=1:1,分析时间为 6 min。

(2)Q-TOF 分析条件:离子源为电喷雾离子源(Electron Spray Ionization,ESI),在正离子模式下,采用 IDA 全扫描模式,扫描质量范围:100~1 000 m/z;喷雾气 1(gas 1):45 psi,喷雾气 2(gas 2):50 psi;气帘气(CUR):35 psi;温度为 500℃;离子化电压为 5 500 V;去簇电压(Declustering potential,DP)为 80 V;碰撞能量(Collision energy,CE)为 10 V。全扫使用 Q-TOF 的 IDA 一级质量扫描范围 m/z 50~250。

2 结果与讨论

2.1 BET 分析

比表面积是反映催化剂活性的重要参数之一,可以用来表示催化反应中催化剂与反应介质的接触面积,直接影响催化反应的进程。催化剂的孔容、孔径也是影响催化反应的重要因素,孔容和孔径的增加有利于反应介质的扩散,提高催化反应的速率^[19]。由表 2 可以看出,TiO₂ 负载后对锂硅粉的结构有一定的影响,其比表面积由 2.731 7 m²/g 增至 355.68 m²/g,孔容由 0.014 459 cm³/g 增至 0.385 cm³/g,平均孔径由 21.172 nm 降至 4.3295 nm。

表 2 样品孔隙参数统计

样品名称	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
锂硅粉	2.7317	0.014459	21.172
TiO ₂ /锂硅粉	355.68	0.385	4.3295

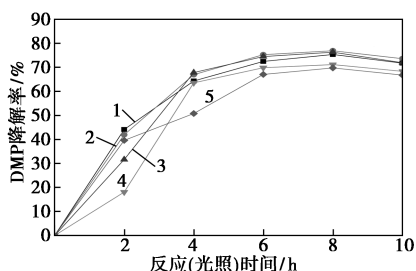
2.2 TiO₂/锂硅粉与 H₂O₂ 联用光催化降解 DMP 的影响因素

TiO₂/锂硅粉与 H₂O₂ 联用光催化降解 DMP 的效率受反应体系中不同条件的影响,采用单因素实验方法,分别考察 TiO₂/锂硅粉投加量、H₂O₂ 投加量和 DMP 溶液初始 pH 等因素对 DMP 降解率的影响。

2.2.1 H₂O₂ 体积分数对 DMP 降解率的影响

在 DMP 的初始质量浓度为 10 mg/L、初始 pH=

6.5、TiO₂/锂硅粉用量为 1.2 g/L 时, H₂O₂ 体积分数对 DMP 降解率的影响如图 1 所示。



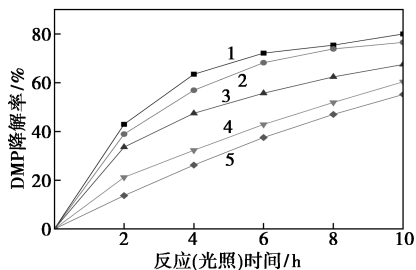
1—1.0 mL/L; 2—2.0 mL/L; 3—3.0 mL/L;
4—4.0 mL/L; 5—5.0 mL/L

图 1 H₂O₂ 体积分数对 DMP 降解率的影响

由图 1 中可以看出, 当 H₂O₂ 体积分数小于 2.0 mL/L 时, DMP 的降解率随着 H₂O₂ 体积分数的增加而增加; 当 H₂O₂ 体积分数大于 2.0 mL/L 时, 随着 H₂O₂ 体积分数的增加 DMP 的降解率有所降低。主要原因是随着 H₂O₂ 体积分数的增加, 溶液中的 ·OH 也增加, 当 H₂O₂ 体积分数继续增加时, 浓度过高, 分解速率加快, 导致 H₂O₂ 的利用率下降^[20]。

2.2.2 DMP 初始质量浓度对降解率的影响

在初始 pH=6.5、TiO₂/锂硅粉用量为 1.2 g/L、H₂O₂ 体积分数为 2 mL/L 时, 不同 DMP 初始质量浓度对降解率的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, 当 DMP 的初始质量浓度由 10 mg/L 增至 50 mg/L 时, 反应(光照) 10 h 后, DMP 的降解率由 80.02% 减小到 55.18%。主要原因是当 TiO₂/锂硅粉和 H₂O₂ 用量一定时, 反应体系中的 ·OH 的量也一定, 因而体系中的氧化能力一定, 因此随着反应质量浓度的升高, DMP 降解率降低, 与 Tong 等^[21]的研究结论一致。

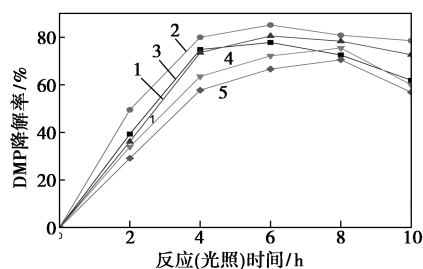


1—10 mg/L; 2—20 mg/L; 3—30 mg/L; 4—40 mg/L; 5—50 mg/L

图 2 DMP 初始质量浓度对降解率的影响

2.2.3 TiO₂/锂硅粉投加量对 DMP 降解率的影响

在 DMP 的初始质量浓度为 10 mg/L、初始 pH=6.5、H₂O₂ 体积分数为 2 mL/L 时, TiO₂/锂硅粉投加量对 DMP 降解率的影响如图 3 所示。



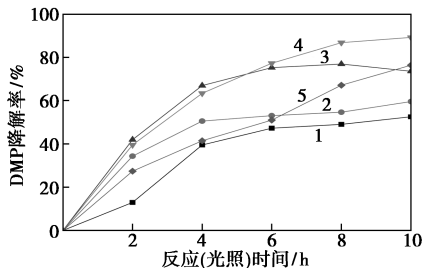
1—0.6 g/L; 2—1.2 g/L; 3—1.6 g/L; 4—2.0 g/L; 5—2.4 g/L

图 3 TiO₂/锂硅粉投加量对 DMP 降解率的影响

由图 3 可以看出, 当 TiO₂/锂硅粉的投加量在 0.6~1.2 g/L 时, DMP 的降解率随 TiO₂/锂硅粉投加量的增加而增加; 当 TiO₂/锂硅粉的投加量为 1.2 g/L 时, DMP 的降解率最大, 为 85.13%; 当 TiO₂/锂硅粉的投加量在 1.2~2.4 g/L 时, 随着催化剂投加量的增加, DMP 的降解率反而降低。主要原因是随着 TiO₂/锂硅粉投加量的增加, 溶液中产生的 ·OH 也随之增加, 但是当 TiO₂/锂硅粉用量超过一定浓度时, TiO₂ 之间的相互屏蔽作用导致光散射加强, 导致一部分 TiO₂/锂硅粉未被充分利用, 与 Wang 等^[22]的研究结论相同。

2.2.4 DMP 溶液初始 pH 对降解率的影响

在 DMP 的初始质量浓度为 10 mg/L, TiO₂/锂硅粉用量为 1.2 g/L, H₂O₂ 体积分数为 2 mL/L 时, DMP 溶液初始 pH 对降解率的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出, 当 pH<8.0 时, DMP 的降解率随着 pH 的增加而增加, 当 pH=8.0 时, DMP 的降解率最大, 为 89.18%; 当 pH>8.0 时, DMP 的降解率随着 pH 的增加而降低。主要原因是酸性条件下, DMP 和 TiO₂ 表面均为正电荷, TiO₂ 较难吸附溶液中的 DMP; 碱性条件下, DMP 和 TiO₂ 表面均为负电荷, 尽管不利于吸附, 但溶液中大量的 OH⁻ 容易被电子空穴捕获而产生更多的强氧化性自由基^[23], 且碱性环境下更利于 H₂O₂ 分解, 较多的超氧自由基及光生电子参与反应, 提高了反应速率, 增加了 DMP 的降解率^[24]。



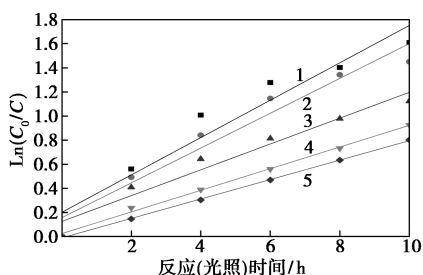
1—pH=3.5; 2—pH=5.0; 3—pH=6.5; 4—pH=8.0; 5—pH=9.5

图 4 DMP 溶液初 pH 对降解率的影响

2.3 H₂O₂ 与 TiO₂/锂硅粉联用光催化降解 DMP 动力学研究

2.3.1 DMP 初始质量浓度反应动力学研究

不同初始质量浓度的 DMP 光催化降解符合一级反应动力学模型^[25],如图 5 和表 3 所示。由表 3 可知,随着 DMP 初始质量浓度的增加,光催化降解反应速率常数逐渐减小,半衰期增加。当 DMP 的初始质量浓度由 10 mg/L 增加到 50 mg/L 时,反应速率常数由 0.155 h⁻¹减小到 0.0806 h⁻¹,减小了 48%。半衰期由 3.17 h 增加到 8.72 h,增加了 175.08%。



1—10 mg/L;2—20 mg/L;3—30 mg/L;4—40 mg/L;5—50 mg/L

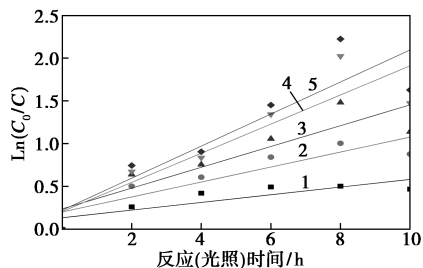
图 5 DMP 不同初始质量浓度动力学分析

表 3 不同初始质量浓度下光催化降解 DMP 的一级反应动力学参数

DMP 初始质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	动力学方程	相关系数 R ²	反应速率常数/ h ⁻¹	半衰期/h
10	ln(C ₀ /C) = 0.155t + 0.2021	0.9330	0.1550	3.17
20	ln(C ₀ /C) = 0.1444t + 0.1573	0.9498	0.1444	3.71
30	ln(C ₀ /C) = 0.1071t + 0.1263	0.9568	0.1071	5.29
40	ln(C ₀ /C) = 0.0897t + 0.0258	0.9965	0.0897	7.44
50	ln(C ₀ /C) = 0.0806t - 0.0097	0.9995	0.0806	8.72

2.3.2 初始 pH 对 DMP 光催化降解效果的动力学分析

不同初始 pH 的 DMP 光催化降解符合一级反应动力学模型,结果如图 6 和表 4 所示。



1—pH=3.5;2—pH=5.0;3—pH=6.5;4—pH=8.0;5—pH=9.5

图 6 DMP 不同初始 pH 动力学分析

表 4 不同初始 pH 光催化降解 DMP 的一级反应动力学参数

DMP 初始 pH	动力学方程	相关系数 R ²	反应速率常数/ h ⁻¹	半衰期/h
3.5	ln(C ₀ /C) = 0.0729t + 0.1059	0.9031	0.0729	8.06
5.0	ln(C ₀ /C) = 0.0846t + 0.1646	0.8872	0.0846	6.25
6.5	ln(C ₀ /C) = 0.2308t + 0.0517	0.9895	0.2308	3.80
8.0	ln(C ₀ /C) = 0.0897t + 0.0258	0.9965	0.0897	2.78
9.5	ln(C ₀ /C) = 0.1631t - 0.1156	0.9763	0.1631	3.54

由表 4 可以看出,DMP 的光催化降解反应速率随着初始 pH 的变化而变化,当 pH 由 3.5 增加至 8.0 时,反应速率常数由 0.0729 h⁻¹增加到 0.2308 h⁻¹,半衰期由 8.06 h 减小到 2.78 h;当 pH=8.0 时,反应速率常数最大,为 0.2308 h⁻¹,半衰期最小,为 2.78 h;当 pH 由 8.0 增加到 9.5 时,反应速率常数由 0.2308 h⁻¹减小到 0.1631 h⁻¹,半衰期由 2.78 h 增加到 3.54 h。当 pH=3.5 时,反应速率常数最小,为 0.0729 h⁻¹,半衰期最大为 8.06 h。

2.4 H₂O₂ 与 TiO₂/锂硅粉联用光催化降解 DMP 机理研究

2.4.1 DMP 中间产物的检测

LC/MS 的检测产物如表 5 所示。

表 5 LC/MS 的检测产物

质荷比(m/z)	保留时间/min	可能物质	结构式
194	2.230	邻苯二甲酸二甲酯	
116	2.243	马来酸	
104	1.412	2-羟基异丁酸	
139	2.226	水杨酸	
111	1.565	邻苯二酚	

2.4.2 DMP 降解机理分析

根据表 5,初步推测 TiO₂/锂硅粉-H₂O₂ 联用体系降解 DMP 废水的降解主要有 3 个途径:

(1)侧链缩合成环。DMP 的 2 条侧链在 H₂O₂ 和 TiO₂ 的作用下,失去甲氧基生成水杨酸。

(2)羟基化。邻苯二酚等被检出证实了羟基化

作用的存在。在光照的作用下,促进了 H₂O₂ 的分解使溶液中产生较多的·OH,·OH 进攻电子云密度较大的位点从而发生羟基取代反应。

(3) 苯环开环。检测到的 2-羟基异丁酸证明 H₂O₂ 和 TiO₂ 的共同作用能够使 DMP 及一些含苯环的中间产物开环,这些物质随着反应的进行继续降解,最终被完全氧化成 CO₂ 和 H₂O。

Wang 等^[26]的研究也表明,DMP 的降解中间产物中包含水杨酸、邻苯二酚等物质,刘青等^[27]的研究中也检测到马来酸。初步推测 H₂O₂ 与光催化联用技术降解 DMP 废水的降解历程为·OH 先进攻侧链氧化成一些大分子中间产物如水杨酸;再进一步氧化侧链和苯环开环生成一些低分子中间产物如马来酸和邻苯二酚;最后将 DMP 完全氧化为 CO₂ 和 H₂O。

根据以上分析得到 TiO₂/锂硅粉-H₂O₂ 联用体系降解 DMP 废水降解路径如图 7 所示。

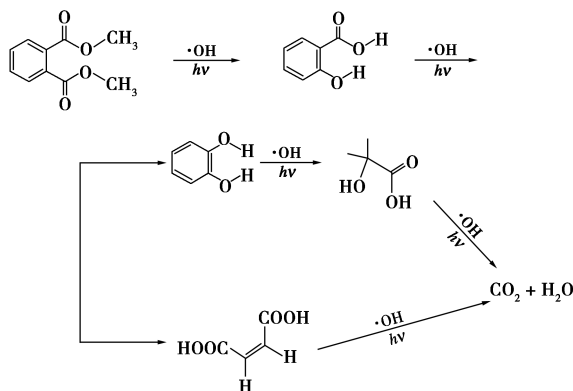


图 7 DMP 的 H₂O₂ 与 TiO₂/锂硅粉降解路径

3 结论

(1) TiO₂/锂硅粉-H₂O₂ 体系光催化降解 DMP 废水的最佳实验条件为:H₂O₂ 体积分数为 2.0 mL/L、TiO₂/锂硅粉投加量为 1.2 g/L、初始 pH=8.0、反应时间为 10 h,此时,10 mg/L 的 DMP 溶液降解率为 89.18%。对不同初始质量浓度和初始 pH 的 DMP 溶液进行动力学分析,结果发现其降解过程符合一级动力学模型,且初始质量浓度和初始 pH 对 DMP 降解速率影响较大。

(2) TiO₂/锂硅粉-H₂O₂ 体系光催化降解 DMP 废水的途径主要有 3 个,即侧链缩合成环、羟基化和苯环开环。

参考文献

[1] 张梦怡,孙亚兵,蒋浩.电晕放电等离子体对水中邻苯二甲酸二

甲酯的降解[J].环境工程学报,2016,10(8):4004-4010.

[2] 于丽,张培龙,侯甲才,等.臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素[J].环境科学,2013,34(6):2210-2217.

[3] Bu Zhongming, Zhang Yiping, Daniel Mmereki, *et al.* Indoor phthalate concentration in residential apartments in Chongqing, China: Implications for preschool children's exposure and risk assessment[J]. Atmospheric Environment, 2016, 127: 34-35.

[4] 蒋梦云,许正文,史静,等.水中氯离子对 D201-OH 去除邻苯二甲酸二甲酯性能的影响[J].环境污染与防治,2018,40(8): 875-879,883.

[5] 张明,张宜涛,徐德琳,等.冬瓜对不同类型土壤中酞酸酯的吸收作用[J].江苏农业科学,2018,46(17):243-247.

[6] 翟斌,王朝万,张巍,等.环境介质中邻苯二甲酸酯类化合物的环境行为及生态风险研究进展[J].环境与健康杂志,2016,33(11):1030-1034.

[7] Howdeshell Kembra L, Rider Cynthia V, Wilson Vickie S, *et al.* Mechanisms of action of phthalate esters, individually and in combination, to induce abnormal reproductive development in male laboratory rats[J]. Environmental Research, 2008, 108(2): 168-76.

[8] Bility Moses T, Thompson Jerry T, McKee Richard H, *et al.* Activation of mouse and human peroxisome proliferator-activated receptors (PPARs) by phthalate monoesters[J]. Toxicological Sciences, 2004, 82(1): 170-82.

[9] 肖可军. FeOCl 制备及催化臭氧氧化去除水中邻苯二甲酸二甲酯的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.

[10] Mariko Matsumoto, Mutsuko Hirata-Koizumi, Makoto Ema. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: A review of recent studies on reproduction[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2007, 50(1): 37-49.

[11] 陆素洁,孙亚兵,赵泽华,等.活性炭纤维负载 TiO₂ 催化剂的制备及其电催化性能[J].化工环保,2014,34(6):571-574.

[12] 赵海江. 废水的吸附处理技术[J]. 广东化工, 2016, 43(16): 128-129.

[13] Zhang Tao, Huang Zehua, Chen Xiaohong, *et al.* Degradation behavior of dimethyl phthalate in an anaerobic/anoxic/oxic system[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 184: 281-288.

[14] 周午阳,张朝升,孙志民,等. Cu²⁺ 助芬顿法处理高浓度邻苯二甲酸二甲酯废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2789-2794.

[15] Jing W W, Li D Q, Li J, *et al.* Photodegradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV-TiO₂ in aqueous solution: Operational parameters and kinetic analysis[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2018, 15(5): 969-976.

[16] Dilek Şolpan, Masoomeh Mehmia. Dimethyl phthalate (DMP) degradation in aqueous solution by gamma-irradiation/H₂O₂ [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2018, 317(2): 841-851.

[17] 尹敏,谷晋川,樊志金,等.湿式催化氧化染料废水催化剂制备研究[J].现代化工,2015,35(8):76-78,80.

[18] 王敬宜. 硅藻土与膨润土成型体/二氧化钛复合光催化剂制备研究[D]. 成都: 西华大学, 2011.

(下转第 175 页)

在 300 W 汞灯下对亚甲基蓝的最终降解率基本相同,达到 90%左右。对比暗吸附性能曲线,说明 TiO_2 在紫外光的照射下激发出电子空穴才是使得亚甲基蓝降解的真正原因。

不同形貌 TiO_2/GO 对亚甲基蓝的可见光催化性能曲线如图 8 所示。

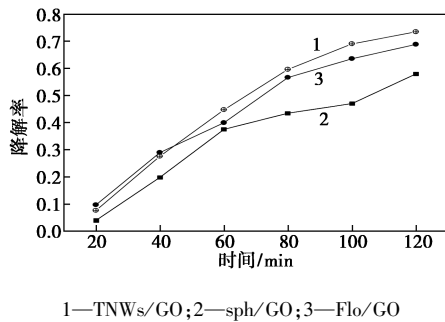


图 8 不同形貌 TiO_2/GO 对亚甲基蓝的可见光催化性能曲线

由图 8 中可以看出,复合材料在可见光下对亚甲基蓝的降解率可达到 70%,Flo/GO 在暗吸附阶段对亚甲基蓝的降解率最大,可见光催化阶段 TNWs/GO 光催化性能最好,这是由于棒状 TiO_2 在与 GO 复合后仍保持棒状结构,电子在径向自由传导,利于电子空穴的分离,从而延长电子寿命,光催化性能更好。

4 结论

水热法制备了 TiO_2/GO 复合催化剂,石墨烯的加入增大了复合材料的比表面积,提高了材料的吸附性能。对不同形貌 TiO_2/GO 复合材料进行不同光源下的光催化性能测试。由于花状 TiO_2 的蓬松

状结构提供了更多的比表面积和活性吸附位点,有利于紫外光下降解亚甲基蓝,紫外光下表现出更好的光催化活性。而棒状 TiO_2 由于产生的电子在径向自由传导,降低光生载流子复合率,在可见光下光催化性能最强,因此 TiO_2 的形貌也会影响复合材料光催化性能。

参考文献

- [1] Tryk D A, Fujishima A, Zhang X. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena [J]. *Surface Science Reports*, 2008, 63 (12): 515-582.
- [2] 杨志广,冯丽,吴亚楠. TiO_2 光催化剂表面改性研究进展 [J]. *应用化工*, 2015, (2): 340-343.
- [3] 聂仁峰. 石墨烯基材料的制备及其在多相催化中的应用 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [4] Wang L, Lu X, Lei S, et al. Graphene-based polyaniline nanocomposites: Preparation, properties and applications [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 2(13): 4491-4509.
- [5] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [6] 张亚男. 石墨烯/二氧化钛复合材料的制备及光催化性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [7] 张青红,高澜. 制备均一形貌的长二氧化钛纳米管 [J]. *化学学报*, 2002, 60(8): 1439-1444.
- [8] Muhammad Sohail, Haoliang Xue, Qingze Jiao. Synthesis of well-dispersed TiO_2 @ reduced graphene oxide (rGO) nanocomposites and their photocatalytic properties [J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 90: 125-130.
- [9] Sanjaya D Perera, Ruperto G Mariano, Khiem Vu, et al. Hydrothermal synthesis of graphene- TiO_2 nanotube composites with enhanced photocatalytic activity [J]. *ACS Catalytic*, 2012, 2: 949-956. ■
- [10] (上接第 171 页)
- [11] 乔南利,杨忆新,刘清龙,等. 载体物化性质对锰铈催化剂 NH_3 -SCR 脱硝性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(6): 733-742.
- [12] 李文姝. 紫外光激活过氧化氢产生羟基自由基的方法 [J]. *居舍*, 2018, (1): 178.
- [13] Tong Ling Tan, Chin Wei Lai, Sok Lai Hong, et al. New insights into the photocatalytic endocrine disruptors dimethyl phthalate esters degradation by UV/MWCNTs- TiO_2 nanocomposites [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2018, 364: 177-189.
- [14] Gang Wang, Qinghua Chen, Yanjun Xin, et al. Construction of graphene- WO_3/TiO_2 nanotube array photoelectrodes and its enhanced performance for photocatalytic degradation of dimethyl phthalate [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 1903-1913.
- [15] 吴楚萍,尹平河,赵玲,等. TiO_2 /浮石光催化降解水中邻苯二甲酸二甲酯 [J]. *生态环境学报*, 2009, 18(4): 1223-1226.
- [16] 曾得福,张静,冯婧,等. $\text{Cu}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 去除水中盐酸四环素及动力学研究 [J]. *化工环保*, 2018, 38(6): 651-656.
- [17] Jing W, Li D Q, Li J, et al. Liu. Photodegradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV- TiO_2 in aqueous solution: Operational parameters and kinetic analysis [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, 15(5): 969-976.
- [18] Wang Gang, Chen Qinghua, Liu Yongping, et al. In situ synthesis of graphene/ WO_3 co-decorated TiO_2 nanotube array photoelectrodes with enhanced photocatalytic activity and degradation mechanism for dimethyl phthalate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 322-332.
- [19] 刘青,陈成,陈泓哲,等. 邻苯二甲酸二甲酯的紫外光- H_2O_2 降解机制研究 [J]. *环境科学*, 2013, 34(7): 2670-2676. ■