

模板法制备纳米洋葱碳/二氧化钛及其光催化性能研究

包璐璐, 郭丽君, 张卫珂*, 张艳荣

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600)

摘要:以 SBA-15 为模板, 钛酸丁酯(TBT)为 Ti 源, 采用溶胶-凝胶法复合磁性纳米洋葱碳(MCNOs)制备 TiO₂ 粒径为 10 nm、具有良好磁性分离特性的 TiO₂/MCNOs 复合光催化剂。通过 SEM、XRD、BET、XPS、FT-IR 等表征手段对样品的形貌结构及物相组成进行了表征, 并在可见光下对罗丹明 B(RhB)的光降解效果进行分析。结果表明, 4% MCNOs/TiO₂(S)的光催化性能最好, 质量浓度为 0.55 g/L 时, 10 mg/L 的 RhB 溶液降解率可达到 98%。

关键词: SBA-15; 溶胶-凝胶法; 光催化; 磁性纳米洋葱碳

中图分类号: X522

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)02-0140-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.027

Preparation of nano onion carbon/titanium dioxide by template method and study on its photocatalytic performance

BAO Lu-yu, GUO Li-jun, ZHANG Wei-ke*, ZHANG Yan-rong

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: Taking SBA-15 as template, butyl titanate (TBT) as Ti source, and magnetic nano-onion carbon (MCNOs) as carbon source, TiO₂/MCNOs composite photocatalyst with good magnetic separation characteristics and 10 nm of TiO₂ are prepared by means of sol-gel method. SEM, XRD, BET, XPS, FT-IR and other methods are employed to characterize the sample's morphology structure and phase composition. Analysis on the photodegradation effect of rhodamine B (RhB) over the catalyst under visible light shows that 4%MCNOs/TiO₂(S) shows the best photocatalytic performance. As its dosage is 0.55 g·L⁻¹, the degradation rate of 10 mg·L⁻¹ RhB solution can reach 98%.

Key words: SBA-15; sol-gel method; photocatalysis; magnetic nano onion carbon

近年来, 环境污染和生态破坏已经成为全球性问题, 而光催化降解有害有毒污染物是一种绿色环保可持续发展的有效方法, 因而受到众多学者的广泛关注^[1-5]。

TiO₂ 具有光催化活性高、氧化能力强、无毒、廉价、热稳定性好、无二次污染等特性^[6-13], 成为备受青睐的光催化剂之一。在 TiO₂ 作光催化剂的研究中, 因其单体在实际应用中无法满足需求, 学者们常对 TiO₂ 材料进行改性或复合, 目前, 常见改性方法主要是通过金属、非金属掺杂, 且有关于活性炭、碳纳米管掺杂改性 TiO₂ 的研究。

磁性纳米洋葱碳(MCNOs)最初由 Ugart 等^[14]在透射电子显微镜中用强电子束照射碳灰发现。MCNOs 作为一种新型零维碳纳米材料由若干层同心球状的石墨壳组成, 具有密度低、导电率高、磁性好、比表面积大、热稳定性高等优点, 可用于光催化、

超级电容器、药物载体、润滑剂材料及生物传感器等诸多领域^[14-15]。

笔者充分利用 MCNOs 的化学性质稳定且导电性优良的特点, 采用溶胶-凝胶法压缩 TiO₂ 粒子的生长空间, 得到更小粒径、更高光催化性能的复合材料 MCNOs/TiO₂(S)。

1 实验过程

1.1 有序介孔二氧化硅模板 SBA-15 的制备

根据文献[16]中所述的方法合成有序介孔氧化硅 SBA-15 模板, 用作制备纳米级 TiO₂ 的硬模板。将 2 g 表面活性剂 P123 加到 15 g 去离子水和 60 g 盐酸(2 mol/L)混合溶液中, 并于 35℃ 水浴中持续搅拌 2 h; 然后将 4.2 g 正硅酸乙酯滴加到上述溶液中, 恒温持续搅拌 20 h 后将所得混合物转移到带有 Teflon 衬里的高压釜中, 并将其置于 100℃ 烘

收稿日期: 2020-04-14; 修回日期: 2020-12-18

基金项目: 山西省重点研发计划(社会发展领域, 201803D31049)

作者简介: 包璐璐(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料在水处理中的应用, 364584983@qq.com; 张卫珂(1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为纳米材料, 通讯联系人, zhangweike@tyut.edu.cn。

箱中持续 2 d。结束反应后取出反应釜,待其冷却至室温后去除上清液,将所得白色沉淀物用去离子水和乙醇交替洗涤至中性并完全去除表面活性剂 P123,最后于 80℃ 的烘箱中干燥过夜,得到有序介孔二氧化硅模板 SBA-15。

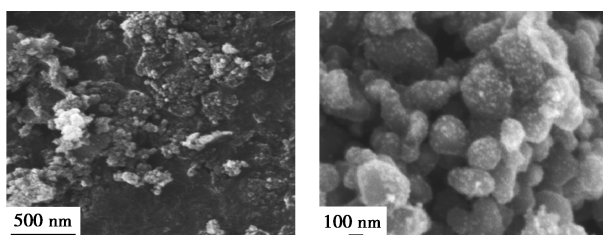
1.2 MCNOs/TiO₂(S) 复合光催化剂的制备

将合成的 SBA-15 在 80℃ 真空干燥箱中干燥 4 h 后,称取 0.5 g 完全干燥的 SBA-15,分散在 2 mL TBT 和 5 mL 乙醇的混合溶液中,室温下搅拌 30 min;再将一定量的 MCNOs 分散在上述溶液中,且整个过程持续搅拌以自然蒸发溶剂,将所得混合物在 80℃ 干燥箱中干燥 4 h 后,在空气氛围中 550℃ (5℃/min) 煅烧 4 h;最后,将煅烧产物用质量分数 10% 氢氟酸洗涤以除去 SBA-15 模板,并用去离子水洗涤至中性,得到 MCNOs/TiO₂(S) 复合光催化剂。通过改变 MCNOs 的质量分数制备不同比例(即 MCNOs 与 TiO₂ 质量比分别为 0、1%、3%、4%、5% 和 7%) 的复合材料,分别记为 TiO₂(S)、1MCNOs/TiO₂(S)、3MCNOs/TiO₂(S)、4MCNOs/TiO₂(S)、5MCNOs/TiO₂(S)、7MCNOs/TiO₂(S)。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

TiO₂(S) 和 4% MCNOs/TiO₂(S) 的 SEM 图如图 1 所示。



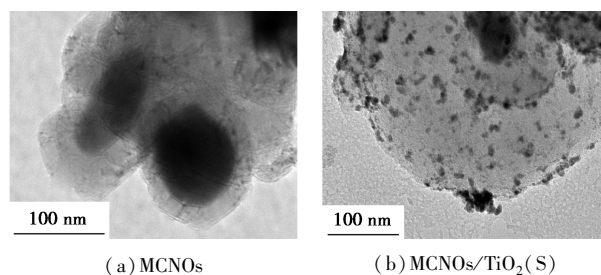
(a) TiO₂(S) (b) 4MCNOs/TiO₂(S)

图 1 TiO₂(S) 和 MCNOs/TiO₂(S) 的扫描电镜图

由图 1(a) 中可以看出,该方法制备的 TiO₂ 颗粒大小不一、分布不均匀,且颗粒间存在团聚现象。由图(b)可以看出,纳米洋葱碳大部分呈球状分布,二氧化钛粒子均匀密集地附着在纳米洋葱碳的表面,MCNOs/TiO₂(S) 更为紧密的团聚在一起,说明磁性纳米洋葱碳的复合可以有效抑制光生电子和空穴的复合,增加催化剂反应时间,从而提高光催化效率。

2.2 TEM 分析

MCNOs、MCNOs 与 TiO₂ 复合后的样品 TEM 图如图 2 所示。



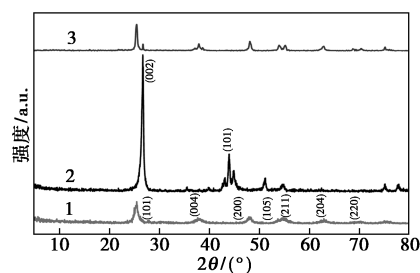
(a) MCNOs (b) MCNOs/TiO₂(S)

图 2 MCNOs 和 MCNOs/TiO₂(S) 的透射电镜图

由图 2(a) 可以看出,纳米洋葱碳的粒径在 20~200 nm 之间。由图 2(b) 可以看出,二氧化钛粒子的粒径较小,尺寸均匀,且在纳米洋葱碳的表面均匀分布,这与 SEM 图像相一致。说明纳米洋葱碳可以为二氧化钛提供多个活性位点,有利于电荷间的转移,抑制了光生电子-空穴对的复合,从而提高光催化活性。

2.3 XRD 分析

TiO₂(s)、MCNOs、MCNOs/TiO₂(S) 复合材料的 XRD 图如图 3 所示。



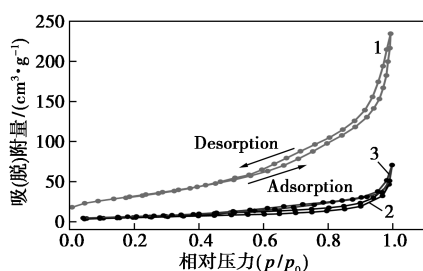
1—TiO₂(S); 2—MCNOs; 3—4MCNOs/TiO₂(S)

图 3 TiO₂(S)、MCNOs、MCNOs/TiO₂(S) 的 XRD 射线衍射图

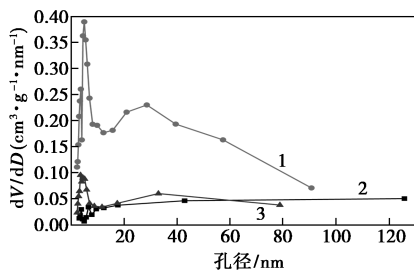
由图 3 中可以看出,与标准 PDF 卡片 JCPDS21-1272 相比,模板法制得的 TiO₂ 在 2θ 为 25.2、37.8、48.1、53.9、55.1、62.7、70.3° 处的衍射峰分别对应于 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(220) 晶面,材料为锐钛矿系 TiO₂。MCNOs 在 2θ 为 26.7° 处出现尖锐特征衍射峰与石墨化方晶的 (002) 晶面相同,说明所得材料高度石墨化。MCNOs/TiO₂(S) 复合材料中可以清晰地观察到锐钛矿衍射峰,且在 2θ 为 26.7° 处也出现微弱的 (002) 石墨衍射峰,结合材料的制备方法,证明 MCNOs 与 TiO₂ 复合成功。

2.4 比表面积和孔径分布分析 (BET)

TiO₂(S)、MCNOs、MCNOs/TiO₂(S) 复合材料的比表面积和孔隙度对比示意图如图 4 所示。



(a) N₂ 吸附-脱附曲线



(b) 孔径分布曲线

1—TiO₂(S); 2—MCNOs; 3—4MCNOs/TiO₂(S)

图 4 TiO₂(s)、MCNOs、MCNOs/TiO₂(S) N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线

由图 4(a) 中可以看出, 4MCNOs/TiO₂(S) 的曲线与 IV 型吸附-脱附等温曲线相近^[16]。由图 4(b) 中可以看出, 3 种材料的孔径分布集中在 3~40 nm 之间, 即 3 种样品均属于介孔结构。

TiO₂(S)、MCNOs、MCNOs/TiO₂(S) 3 种样品的 BET 表面积、孔体积和平均孔径如表 1 所示。从表 1 中可以看出, MCNOs/TiO₂(S) 的孔径显著增大, 研究表明孔径小的材料稳定性更好, 但 MCNOs/TiO₂(S) 的比表面积和孔容均小于 TiO₂(S), 孔容变小的原因是因为在材料制备过程中, 压缩了 TiO₂ 粒子的生长空间, 使得 TiO₂ 颗粒占据了 MCNOs 表面缺陷。

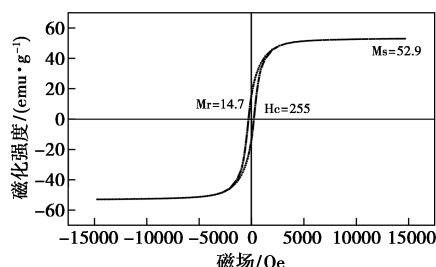
表 1 TiO₂(S) 和 MCNOs/TiO₂(S) 的结构参数

| 样品 | 晶粒尺寸/ nm | 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹) | 孔径/ nm | 孔容/ (m ³ ·g ⁻¹) |
|----------------------------|-------------|---|-----------|---|
| TiO ₂ (S) | 10 | 110.396 | 6.271 | 0.363 |
| MCNOs/TiO ₂ (S) | 26 | 21.064 | 17.801 | 0.116 |

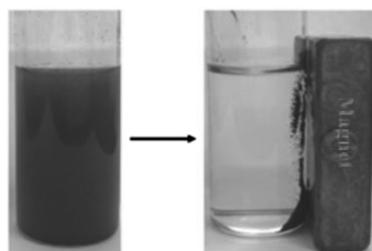
2.5 磁性分析

CNOs/TiO₂ 复合材料的磁性测试结果如图 5 所示。

由图 5(a) 中可以看出, 磁滞回线 (M-H) 为“S”型, 表明该复合材料具有超顺磁行为。CNOs/TiO₂ 的饱和磁化 (*M_s*) 值为 52.9 emu/g, 矫顽力 (*H_c*) 值为 255 Oe, 剩余磁场强度 (*M_r*) 为 14.7 emu/g, 故



(a) 磁滞回线



(b) 磁性分离效果

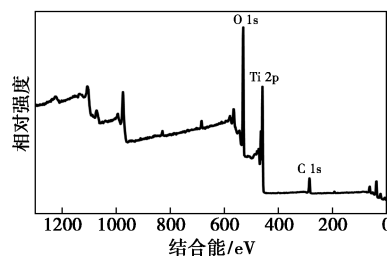
图 5 CNOs/TiO₂ 复合材料的磁滞回线和磁性分离效果

M_r/M_s 值为 0.27, 表明该复合材料具有超顺磁行为的特征 (<0.3)。由图 5(b) 中可以看出, 在外加磁场作用下, 复合材料表现出快速分离的结果, 有利于光催化剂的回收再利用。

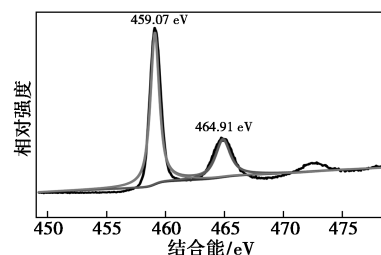
2.6 XPS 分析

MCNOs/TiO₂(S) 的 XPS 全谱图和 Ti、C 高分辨谱图如图 6 所示。

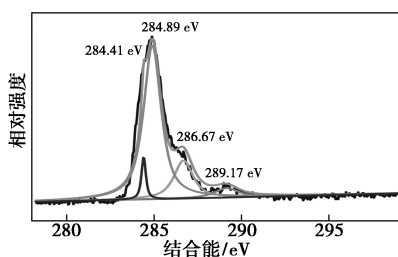
由图 6(a) 中可以清楚地观察到 Ti、C 和 O 3 种元素的存在, 确定了 MCNOs/TiO₂(S) 的化学组成。由图 6(b) 可知, 在结合能为 459.07 eV 和 464.85 eV 处存在 2 个特征峰, 这与锐钛矿型 TiO₂ 中 Ti⁴⁺ 2p_{1/2} 和 Ti⁴⁺ 2p_{3/2} 的结合能峰相一致, 表明所得样品中的钛



(a) XPS 全谱图



(b) Ti 高分辨谱图



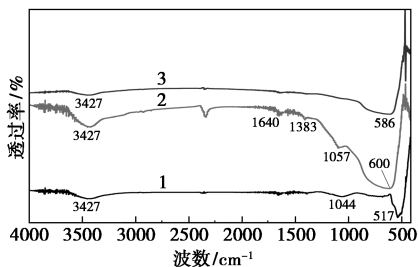
(c) C 的高分辨谱图

图6 MCNOs/TiO₂(S)的XPS全谱图和Ti、C高分辨谱图

元素是以Ti⁴⁺存在^[17]。由图6(c)可知,在结合能为284.41、286.67 eV和289.17 eV处分别出现了对应的衍射峰,其中在284.41 eV处的C1s峰一方面是因为MCNOs中存在sp²杂化碳;另一方面也与仪器本身的污染有关;在结合能为286.67 eV的峰是因为MCNOs中sp²杂化碳存在缺陷以及Ti—O—C键引起的^[18];在结合能为289.17 eV处峰相对较弱,MCNOs中的羰基是引起此种现象的主要原因^[19]。上述表面功能基团为TiO₂提供了大量活性位点,有利于分子间成键或提高光催化效率。

2.7 FT-IR 结果分析

MCNOs、TiO₂(S)和MCNOs/TiO₂(S)的红外光谱图如图7所示。

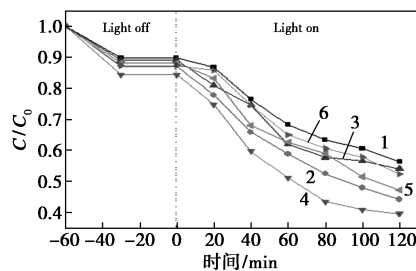
1—MCNOs;2—TiO₂(S);3—MCNOs/TiO₂(S)图7 MCNOs、TiO₂(S)和MCNOs/TiO₂(S)的红外光谱图

由图7中可以看出,3种样品均在3427 cm⁻¹和1640 cm⁻¹附近出现吸收峰,这是由于颗粒表面吸附的水分子或羟基官能团伸缩振动^[20]。MCNOs的红外光谱在2910 cm⁻¹和2810 cm⁻¹处的吸收峰分别对应于甲基和亚甲基的伸缩振动,1383 cm⁻¹处为—NO₃的弯曲振动峰,1057 cm⁻¹处为C—O键伸缩振动峰;TiO₂(S)中586 cm⁻¹处为Ti—O—Ti键的对称伸缩振动峰,1383 cm⁻¹处为—NO₃的弯曲振动吸收峰;复合材料4% MCNOs/TiO₂(S)的红外光谱中,1057 cm⁻¹处为C—O键伸缩振动峰,且在图谱中出

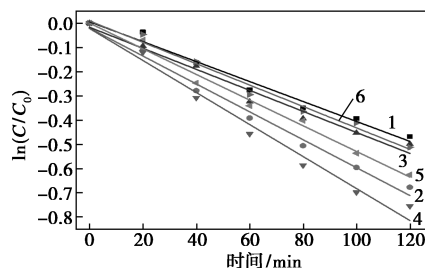
现了TiO₂(S)和MCNOs 2种材料的特征峰,表明成功制得4% MCNOs/TiO₂(S)复合光催化剂。

2.8 光催化性能分析

MCNOs/TiO₂(S)复合材料在可见光下对RhB溶液的光催化降解曲线及一级反应动力学曲线如图8所示。



(a) 光催化降解曲线



(b) 一级反应动力学曲线

1—TiO₂(S);2—1MCNOs/TiO₂(S);3—3MCNOs/TiO₂(S);
4—4MCNOs/TiO₂(S);5—5MCNOs/TiO₂(S);6—7MCNOs/TiO₂(S)

图8 MCNOs/TiO₂(S)复合材料在可见光下对RhB溶液的光催化降解曲线及一级反应动力学曲线

由图8中可以看出,在暗反应阶段,15%的RhB被吸附,可见反应时间为120 min后,大部分RhB溶液达到理想的降解效果。与纯TiO₂(S)相比,复合材料的光催化性能不同程度提高,其中,当MCNOs与TiO₂(S)的复合质量比为4%时,RhB溶液的降解效果最好,降解率达到了98%,这主要是因为MCNOs的加入使得复合光催化剂具有良好的导电性,有利于光生电子与空穴的分离。然而,当复合材料的质量比持续增加时,光催化性能逐渐减弱,导致这种现象的原因是过多的MCNOs会阻碍可见光的照射。结果表明,最佳复合质量比为 $m(\text{MCNOs}) : m[\text{TiO}_2(\text{S})] = 4 : 100$ 。

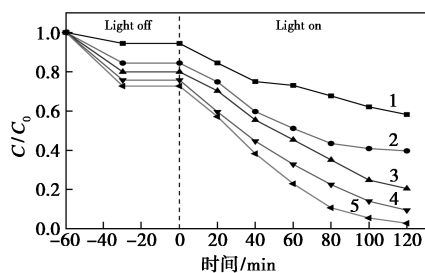
由图8(b)可知,4% MCNOs/TiO₂(S)复合材料降解RhB的反应与一级动力学方程相一致,反应发生过程中,降解效率基本呈指数变化。可见光下的反应动力学方程、一级反应速率常数和线性相关度如表2所示。由表2可知,拟合图的线性相关度较

高,至此可证明 CNOs/TiO₂ 催化降解 RhB 的反应符合一级反应特征。

表 2 不同 MCNOs 复合比材料的拟一级反应动力学方程及相关指数

| 样品 | —阶动力学方程 | R ² | K/min ⁻¹ |
|---------------------------|---|----------------|---------------------|
| TiO ₂ | ln(C/C ₀) = -0.00411t + 0.00614 | 0.97492 | -0.00411 |
| 1% MCNOs/TiO ₂ | ln(C/C ₀) = -0.00576t - 0.02016 | 0.98667 | -0.00576 |
| 3% MCNOs/TiO ₂ | ln(C/C ₀) = -0.00434t - 0.01676 | 0.97129 | -0.00434 |
| 4% MCNOs/TiO ₂ | ln(C/C ₀) = -0.0066t - 0.02168 | 0.97905 | -0.0066 |
| 5% MCNOs/TiO ₂ | ln(C/C ₀) = -0.00529t + 0.00044 | 0.98601 | -0.00529 |
| 7% MCNOs/TiO ₂ | ln(C/C ₀) = -0.00441t + 0.00945 | 0.98014 | -0.00441 |

样品质量浓度对 RhB 溶液的光催化降解效果如图 9 所示。



1—0.15 g/L; 2—0.25 g/L; 3—0.35 g/L; 4—0.45 g/L; 5—0.55 g/L

图 9 样品质量浓度对光催化性能的影响

由图 9 可知,投加质量浓度较低时,有限的催化剂过早达到吸附饱和而无法吸附更多的目标污染分子,特异性吸附速率受到限制,且有效的光子也无法彻底地转化为化学能以热能的形式散发,光降解速率也较低;投加质量超过一定限度时,会产生“保护”作用,发生再稳现象^[20],吸附去除率降低,且反应体系透光性差影响材料对有效光子的吸收,导致光降解速率下降^[21],说明适当的催化剂投加质量浓度才能更好地发挥材料的特异性吸附和光催化作用,加快反应进程。当投加质量浓度达到 0.55 g/L 时,RhB 的处理效果达到最佳处理效果,降解率达到 98%。因此,在最佳质量比 $m(\text{MCNOs}) : m(\text{TiO}_2) (S) = 4 : 100$ 和最佳投加质量浓度为 0.55 g/L 时,复合材料的光催化性能最好。

3 光催化反应机理

MCNOs/TiO₂ 光催化剂可以有效降解有机污染物的主要原因是:一方面二氧化钛不再局限于特定的吸收波段,复合后的材料拓宽了光谱响应范围,在可见光区的吸收强度增大;另一方面纳米洋葱碳出色的导电能力使复合材料的导电相增加,增加电子传输效率的同时抑制光生电子-空穴对的复合。复合材料降解有机污染物时可能的降解机理如图 10 所示。

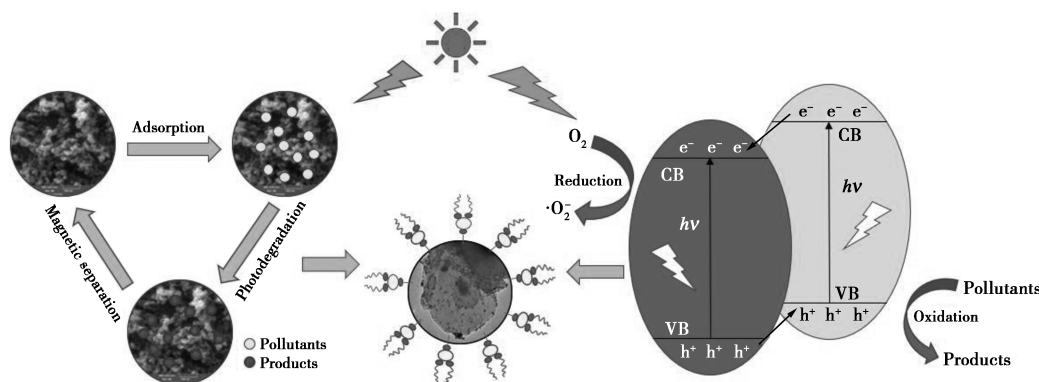


图 10 MCNOs/TiO₂ 光催化反应机理

通过 SBA-15 模板法制备的复合材料 MCNOs/TiO₂ 在降解有机污染物时,活性二氧化钛均匀密集地分布在纳米洋葱碳的表面,为反应提供了大量的活性位点。暗反应发生时,复合材料的大比表面使部分有机污染物被吸附,在光照条件下,复合材料会产生光生电子-空穴对,光生电子以更快的速率从二氧化钛表面迁移到纳米洋葱碳表面,增加电荷传输效率。降解完成后,由于纳米洋葱碳的磁性,使用

磁铁能够轻易的将光催化剂回收,以便于下次再利用。

4 结论

通过溶胶-凝胶法成功制备了复合光催化剂 MCNOs/TiO₂ (S),并通过 SEM、TEM、XRD、BET、XPS、FT-IR 等表征手段对样品的形貌结构及物相组成进行了表征。通过对 RhB 溶液的可见光降解

评估不同 MCNOs 复合比样品的光催化性能,结果表明,当 $m(\text{MCNOs}) : m[\text{TiO}_2(\text{S})] = 4 : 100$ 时,所制得的 4% MCNOs/TiO₂(S) 表现出最佳的光催化性能。此外,以 10 mg/L 的 RhB 溶液作为目标降解溶液确定了材料的最佳投加质量浓度为 0.55 g/L。

参考文献

- [1] Schenider J, Matsuoka M, Takeuchi M, *et al.* Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials [J]. *Chem Rev*, 2014, 114: 9919–9986.
- [2] Liu C, Yang D, Jiao Y, *et al.* Biomimetic synthesis of TiO₂-SiO₂-Ag nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 38(5): 3824–3832.
- [3] Chen Y F, Huang W X, He D L, *et al.* Construction of heterostructured g-C₃N₄/Ag/TiO₂ microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 14(6): 14405–14414.
- [4] Uiih K, Ye S, Jo S B, *et al.* Optical and photocatalytic properties of novel heterogeneous PtSe₂-graphene/TiO₂ nanocomposites synthesized via ultrasonic assisted techniques [J]. *Ultrason Sonochem*, 2014, 21: 1849–1857.
- [5] 孙晓锋,李驰,夏修阳,等.半纤维素/TiO₂ 复合凝胶的光催化降解性能[J].*化工学报*,2016,67(5):2070–2077.
- [6] Gui M M, Chai S P, Xu B Q, *et al.* Preparation and characterization of nanostructured MWCNT-TiO₂ composite materials for photocatalytic water treatment applications [J]. *Mater Res Bull*, 2008, 43: 958–967.
- [7] Park E, Le H, Chin S, *et al.* Synthesis and enhanced photocatalytic activity of Mn/TiO₂ mesoporous materials using the impregnation method through CVC process [J]. *Porous Mater*, 2012, 19: 877–881.
- [8] 徐延明,赵明,李坚,等.氨基酞菁-二氧化钛可见-近红外光催化剂的制备及其性能[J].*化工学报*,2016,67(5):1915–1921.
- [9] Javier A I, Elena M, Arturo E, *et al.* Minimizing camera-eye optical aberrations during the 3D reconstruction of retinal structures [C]// SPIE Photonics Europe. Brussels; SPIE, 2010; 77231F–77231F–10.
- [10] Elena M P, Arturo E R. Three-dimensional reconstruction of blood vessels extracted from retinal fundus images [J]. *Optic Express*, 2012, 20(10): 11451–11465.
- [11] Lakshminarayana V. The human eye: A model system for teaching optics [C]// Education and Training in Optics and Photonics. Asaph; SPIE, 2009; 40–50.
- [12] Blaker J W. Toward an adaptive model of the human eye [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1980, 70(2): 220–223.
- [13] 吴骏,肖志涛,张芳,等.结合自适应脉冲耦合神经网络和最大类间方差准则的眼底图像血管自动检测方法[J].*电子与信息学报*,2013,35(10):2411–2417.
- [14] 肖志涛,赵北方,张芳,等.基于 k 均值聚类和自适应模板匹配的眼底出血点检测方法[J].*中国生物医学工程学报*,2015,34(3):264–271.
- [15] Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation [J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 707–709.
- [16] Skowronski J M, Knofczyshi K. Catalytically graphitized glasslike carbon examined as anode for lithium-ion cell performing athigh charge/discharge rates [J]. *J Power Sources*, 2009, 194: 81–87.
- [17] Borgohain R, Yang J, Selegu J P, *et al.* Controlled synthesis, efficient purification, and electrochemical characterization of arc-discharge carbon nano-onions [J]. *Carbon*, 2014, 66: 272–284.
- [18] 何余生,忠李,奚红霞,等.气固吸附等温线的研究进展[J].*离子交换与吸附*,2004,20(4):376–384.
- [19] Zhao L, Yu J. Controlled synthesis of highly dispersed TiO₂ nanoparticles using SBA-15 as hard template [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2006, 304(1): 84–91.
- [20] Prokes S M, Gole J L, Chen X, *et al.* Defect-related optical behavior in surface modified TiO₂ nanostructures [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 15(1): 161–167.
- [21] Liu B, Zeng H C. Carbon nanotubes supported mesoporous mesocrystals of anatase TiO₂ [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(8): 2711–2718.
- [22] Soler-Illia G J D A A, Louis A, Sanchez C. Synthesis and characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(2): 750–759.
- [23] 童学强,徐志标,曹秀茹.微涡旋水力澄清器中颗粒物 Zeta 电位试验研究[J].*水处理技术*,2010,36(7):36–39.
- [24] Lu Z, Chen F, He M, *et al.* Microwave synthesis of a novel magnetic imprinted TiO₂ photocatalyst with excellent transparency for selective photodegradation of enrofloxacin hydrochloride residues solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 249: 15–26. ■
- [25] Hussein M A, Mohammed A A, Atiya M A. Application of emulsion and Pickering emulsion liquid membrane technique for wastewater treatment: An overview [J]. *Environmental science and pollution research international*, 2019, 26(36): 36184–36204.
- [26] Albaraka Z. Carrier-mediated liquid membrane systems for lead (II) ion separations [J]. *Chemical Papers*, 2020, 74(1): 77–88.
- [27] Xie F, Wang W. Recovery of copper and cyanide from waste cyanide solutions using emulsion liquid membrane with LIX 7950 as the carrier [J]. *Environ Technol*, 2016, 38(15): 1961–1968.
- [28] Ferreira L C, Cardoso V L, Filho U C. Mn(II) removal from water using emulsion liquid membrane composed of chelating agents and biosurfactant produced in loco [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 29: 100792–100799.
- [29] Norela J, Norul Fatiha Mohamed N, Norasikin O. Extraction and recovery optimization of succinic acid using green emulsion liquid membrane containing palm oil as the diluent [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, 38(3): 13065–13074.
- [30] Kumar A, Thakur A, Panesar P S. A review on emulsion liquid membrane (ELM) for the treatment of various industrial effluent streams [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2019, 18: 153–182. ■

(上接第 139 页)