

# TiO<sub>2</sub>/ZnO/木质素全波段紫外屏蔽剂的制备及其防晒性能研究

季金<sup>1</sup>, 左士祥<sup>1</sup>, 刘文杰<sup>2</sup>, 李霞章<sup>1</sup>, 吴凤芹<sup>1</sup>, 姚超<sup>1\*</sup>

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164; 2.常州大学盱眙凹土研发中心, 江苏盱眙 211700)

**摘要:**以TiO<sub>2</sub>/ZnO为核体,在其表面包覆木质素,制备TiO<sub>2</sub>/ZnO/木质素全波段紫外屏蔽材料。通过UV-Vis、TG、XRD、FT-IR、TEM和光催化性能测试等材料进行结构和性能分析。结果表明,木质素能够有效降低锌-钛复合材料的光催化活性,且最佳包覆量为15%。将TiO<sub>2</sub>/ZnO/木质素复合材料与市售TiO<sub>2</sub>/ZnO以相同活性组分添加至防晒配方中,考察配方稳定性、防晒性能等。结果表明,TiO<sub>2</sub>/ZnO/木质素复合材料具有更优异的紫外屏蔽能力和稳定性。

**关键词:**二氧化钛;氧化锌;木质素;包覆;紫外屏蔽

中图分类号:TQ658.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)10-0157-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.10.032

## Preparation of TiO<sub>2</sub>/ZnO/lignin full-band ultraviolet shielding agent and study on its sunscreen performance

Ji Jin-jin<sup>1</sup>, Zuo Shi-xiang<sup>1</sup>, Liu Wen-jie<sup>2</sup>, Li Xia-zhang<sup>1</sup>, Wu Feng-qin<sup>1</sup>, Yao Chao<sup>1\*</sup>

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Xuyi R&D Center of Attapulgate Applied Technology, Changzhou University, Xuyi 211700, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub>/ZnO/lignin full-band ultraviolet shielding material is prepared by coating lignin on the surface of TiO<sub>2</sub>/ZnO core body. UV-Vis, TG, XRD, FT-IR, TEM and photocatalytic activity test are utilized to characterize the structure and properties of the prepared composite material. It is shown that lignin can effectively reduce the photocatalytic activity of zinc-titanium composites, and the optimal coating amount is 15%. TiO<sub>2</sub>/ZnO/lignin composite material and a commercially available TiO<sub>2</sub>/ZnO are respectively added into the sunscreen formula with the same active components to investigate the formulation stability and sunscreen performance of the formula. The results show that the prepared TiO<sub>2</sub>/ZnO/lignin composite material has better stability and ultraviolet shielding ability.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>; ZnO; lignin; coated; ultraviolet shielding

近年来,随着臭氧层的逐渐被破坏及紫外线辐射的增加,导致各种危害的发生<sup>[1]</sup>。紫外线分为短波紫外线 UVC (200~290 nm)、中波紫外线 UVB (290~320 nm) 和长波紫外线 UVA (320~400 nm)<sup>[2]</sup>。其中,UVC 会被大气层中的臭氧层所吸收,不会对皮肤造成危害;UVB 过量照射会导致人体出现红肿脱皮和老化,严重时会引起皮肤癌;UVA 具有较强的穿透能力,会引起皮肤晒黑、老化和 DNA 损伤<sup>[3]</sup>。因此,对紫外屏蔽剂的研究已成为一个比较热门的话题。

TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 粒子是常用的无机紫外屏蔽剂<sup>[4]</sup>,广泛应用于防晒化妆品中,TiO<sub>2</sub> 可以阻隔日光中的 UVB 波段,ZnO 可以阻隔 UVA 和 UVB 波段,是一个全波段的紫外屏蔽剂<sup>[5-6]</sup>。在波长 320~355 nm 之

间,TiO<sub>2</sub> 的紫外屏蔽能力要高于 ZnO;但在 355~380 nm 之间,ZnO 的紫外屏蔽能力则要高于 TiO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>,因此 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 协同作用能够起到全波段屏蔽紫外线的作用。然而,纳米 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 颗粒应用在防晒配方中容易团聚和变色,影响其防晒效果<sup>[8-9]</sup>。因此,许多研究者对其进行无机表面处理来消除这些副作用,如二氧化硅<sup>[10]</sup>和氢氧化铝<sup>[11]</sup>,但是,使用无机涂层会导致材料钛含量降低,紫外屏蔽能力下降,物理防晒剂不易分散在面霜中,极大地限制了无机颗粒在护肤品中的应用。也有许多研究者采用有机聚合物包膜法对其进行改性,但大多数聚合物是合成的,其合成工艺比较复杂。目前市场上对产品的生物相容性和生物降解性的需求日益增加,因此考虑用天然材料来代替合成材料。

收稿日期:2020-11-18;修回日期:2021-08-10

基金项目:江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX20-0969);江苏省重点研发计划(BE2018100)

作者简介:季金(1995-),女,硕士研究生,主要从事紫外屏蔽材料的研究,1491258134@qq.com;姚超(1969-),男,博士,教授,主要从事超细功能材料可控制和表面修饰方面的研究,通讯联系人,yaochao420@163.com。

木质素是一种天然的广谱防晒剂<sup>[12]</sup>,木质素中与酚羟基共轭的乙烯基在聚合过程中电子会丢失,导致形成紫外线发色团,从而可以有效吸收紫外线/可见光<sup>[13-14]</sup>,同时,酚类自由基清除能力使木质素具有优异的抗氧化性能<sup>[15]</sup>。因此,木质素能够与化学防晒剂产生协同作用,并且具有良好的光稳定性<sup>[16]</sup>。因此,笔者以 TiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料为核体,在其表面包裹一层木质素来抑制锌-钛复合材料的团聚和降低其光催化活性,使该复合材料具有良好的分散性、稳定性和紫外屏蔽性能,能够更好的服务于防晒产品。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

锌-钛复合材料 [ $m(\text{TiO}_2) : m(\text{ZnO}) = 1 : 1$ ],常州纳欧新材料科技有限公司生产;盐酸(AR)、氢氧化钠(AR)、木质素(AR)和罗丹明 B(AR),国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 TiO<sub>2</sub>/ZnO/木质素的制备

取一定量的 TiO<sub>2</sub>/ZnO 粉体在去离子水中超声分散 30 min,并将制备的浆液加入三口烧瓶中,升温至 75℃,将木质素粉体溶解在 pH 为 9~10 的水溶液中,之后缓慢滴加至三口烧瓶中,在 75℃ 下搅拌 30 min,调节混合溶液 pH 至 7 左右,搅拌 30 min。抽滤、洗涤、烘干、研磨即得 TiO<sub>2</sub>/ZnO/木质素复合粉体。其中木质素的包覆量分别为 TiO<sub>2</sub>/ZnO 复合粉体的 2%、10%、15%、20%,根据不同的包覆量命名为 TZ-2、TZ-10、TZ-15、TZ-20。

### 1.3 分析与表征

#### 1.3.1 UV-Vis 分析

利用日本岛津的 UV 3600 型分光光度计测试复合材料的紫外吸光度。用分析天平精准称取待测物并配制成质量分数为 50 μg/g 的分散液,通过石英比色皿测试其液体紫外曲线,扫描范围为 200~800 nm。

#### 1.3.2 TG 分析

利用美国 TA 公司生产的 SDTQ 600 型热分析仪分析材料经过包覆后有机物的负载量,测试条件:在氮气气氛下,以 10℃/min 的升温速率从 50℃ 升至 800℃。

#### 1.3.3 XRD 分析

利用日本岛津公司生产的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析复合材料的结构和物相组成,测试条件:Cu 靶 Ka 射线,在电压为 40 kV、电流为 30 mA、

$\lambda = 1.5406 \text{ nm}$  条件下进行测试。

#### 1.3.4 FT-IR 分析

利用美国 Nicolet 公司生产的 Nicolet 460 型傅里叶红外光谱仪对材料进行红外光谱分析,采用溴化钾压片法。

#### 1.3.5 TEM 分析

利用日本 JEOL 公司生产的 JEOL-2010 型透射电子显微镜观察复合材料的形貌,测试条件:取少量样品超声分散在乙醇溶液中,用滴管将液体滴在铜网上,晾干后进行测试。

### 1.4 TiO<sub>2</sub>/ZnO/木质素复合材料光催化降解罗丹明 B(RhB)

通过 XPA 光催化反应器测量 TiO<sub>2</sub>/ZnO/木质素复合材料的光催化性能。将 40 mg 复合材料粉体超声分散在质量浓度为 10 mg/L 的 RhB 水溶液中,暗吸附 30 min,开灯,每隔 30 min 取出 10 mL 悬浮液并离心,用 300W 高压汞灯照射产生的光在 400~800 nm 范围内,RhB 在 554 nm 处有最大吸收波长,通过紫外分光光度计测量 RhB 的浓度并计算降解率<sup>[17]</sup>。

### 1.5 防晒霜的制备

防晒霜的制备配方如表 1 所示。A 相(水相)和 B 相(油相)分别加热至 80℃,搅拌均匀,B 相于

表 1 防晒配方 F1 和 F2 的成分和质量分数

相	物料名称	质量分数/%		功能
		F1	F2	
A 相	去离子水	至 100	至 100	溶剂
	1,3-丁二醇	5	5	保湿剂
	羟乙基纤维素	0.4	0.4	增稠剂
	TZ-15	10		防晒剂
	TiO <sub>2</sub> /ZnO(市售)		8.5	防晒剂
	木质素		1.5	防晒剂
B 相	聚羟基硬脂酸	1.5	1.5	分散剂
	鲸蜡硬脂酸	1	1	乳化剂
	丙烯酸酯二甲基牛磺酸钠共聚物	0.4	0.4	乳化剂
	聚丙烯酸酯交联聚合物-6	0.2	0.2	乳化剂
	PEG-100 硬脂酸脂/甘油硬脂酸	3	3	乳化剂
	脂肪酸醇	1	1	乳化剂
	苯乙基苯甲酸酯	5	5	润肤剂
	环戊硅氧烷	6	6	润肤剂
	异十六烷	1.5	1.5	润肤剂
	葵酸三酸甘油酯	3	3	润肤剂
C 相	苯氧乙醇	0.8	0.8	防腐剂

6 500 r/min 均质 5 min, 随后加入 A 相; 8 000 r/min 均质 5 min。搅拌冷却至 60℃ 时; 加入 C 相, 继续搅拌冷却至室温, 出料。

### 1.6 防晒霜性能测试

参照 GB/T 29665—2013《护肤乳液》和 QB/T 1857—2013 的《护肤膏霜》中所述的方法对防晒霜的理论性质进行测定。具体如下:

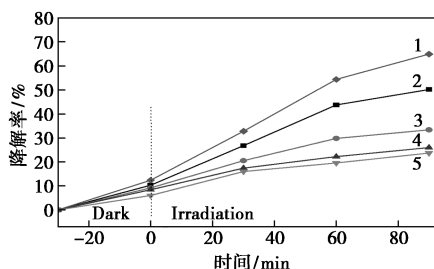
(1) 高温循环试验: 将防晒霜在 50℃ 的条件下放置 24 h, 取出后在室温 25℃ 下放置 24 h, 连续循环 5 次, 观察防晒霜有无分层现象, 并对 pH、黏度进行测试。

(2) 防晒指数分析: 利用美国蓝菲公司 UV-2000S 型防晒性能分析仪测定防晒霜的日光防护系数 (SPF 值)、防御长波紫外线等级 (PA 值)。依据 Colipa 标准, 将 32.5 mg 防晒霜均匀涂抹在亚克力 (PMMA) 板上, 测试 SPF 值、PA 值<sup>[18]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化活性测试

不同木质素包覆量的复合材料的光催化降解曲线如图 1 所示。时间为零时表示汞灯开始照射, 而时间为负对应于每个样品达到吸附/解吸平衡所允许的时间。由图 1 可知, 在 UV 光照射 90 min 后, 65% 的 RhB 被 TiO<sub>2</sub>/ZnO 降解, 而在相同的间隔内, 材料 TZ-2、TZ-10、TZ-15、TZ-20 的降解率分别为 50.16%、33.36%、25.98%、23.72%, 说明木质素可以有效抑制锌-钛复合材料的光催化活性, 能够有效解决防晒配方变色问题, 使其体系更加稳定。材料 TZ-15 的降解率与 TZ-20 相差甚小, 从经济角度出发, 木质素最佳包覆量为 15%。



1—TiO<sub>2</sub>/ZnO; 2—TZ-2; 3—TZ-10; 4—TZ-15; 5—TZ-20

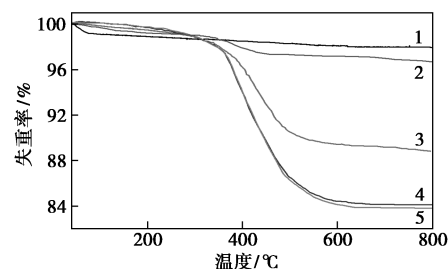
图 1 复合材料在不同辐照时间下光催化降解 RhB 的效率

纳米 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 作为半导体材料具有光催化活性, 在紫外光照射下, 纳米粒子吸收与其带隙相当的能量, 形成电子 (e<sup>-</sup>) 和空穴 (h<sup>+</sup>), 电子和空穴分离后会产生活性氧和自由基, 自由基会破坏细胞成

分, 引起细胞组织氧化损伤。空穴与纳米粒子表面的羟基反应产生羟基自由基, 导致罗丹明 B 分解<sup>[19-20]</sup>。木质素是一种天然的自由基清除剂, 能有效抑制超氧阴离子和羟基自由基的生成。当紫外光照射 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 时, 产生的自由基被木质素捕获<sup>[21]</sup>, 从而能够从源头上解决锌-钛复合材料的光活性问题, 可以在防晒配方中有更好地应用。

### 2.2 TG 分析

不同粉体的 TG 曲线如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 150℃ 以下为样品表面吸附水的脱除; 150~400℃ 之间主要是粉体表面结合水的脱除; 400~800℃ 之间, 曲线 2、3、4 均存在 1 个明显的失重过程, 这是因为复合材料表面的木质素燃烧造成的。通过计算, 纯 TiO<sub>2</sub>/ZnO 的失重率为 2.15%; 在包覆木质素后, TZ-2、TZ-10、TZ-15 和 TZ-20 所对应的实际木质素失重率为 1.33%、9.21%、13.71% 和 14.255%。当包覆质量分数大于 15% 时, 失重曲线几乎一致, 说明木质素已经在 TiO<sub>2</sub>/ZnO 表面形成完整的包覆层, 进一步说明木质素的最佳包覆质量分数为 15%。

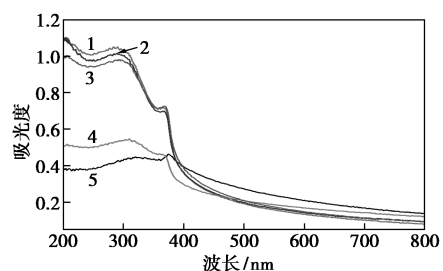


1—TiO<sub>2</sub>/ZnO; 2—TZ-2; 3—TZ-10; 4—TZ-15; 5—TZ-20

图 2 不同粉体的 TG 图

### 2.3 UV-Vis 分析

不同粉体的液体紫外分析曲线如图 3 所示。由图 3 可知, 当木质素包覆质量分数逐渐增加时, 复合材料的紫外屏蔽能力也逐渐增强, 但包覆量达到一



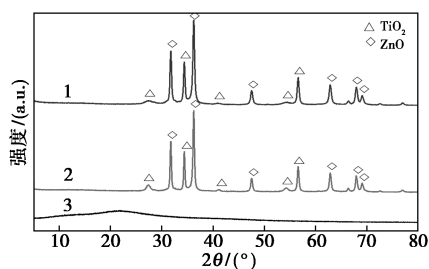
1—TZ-15; 2—TZ-20; 3—TZ-10; 4—TZ-2; 5—TiO<sub>2</sub>/ZnO

图 3 不同木质素包覆量的复合材料液体紫外曲线

定程度会有所下降,这是因为包覆过多的木质素会抑制  $\text{TiO}_2$  的紫外屏蔽能力,当包覆量达到 15% 时,木质素与  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  复合材料的紫外屏蔽能力达到最佳,说明两者具有协同作用。另外,从图中可见光 (400~800 nm) 处可以看出,木质素可以提高粉体的透明度,这样应用在防晒配方中会改善  $\text{TiO}_2$  的泛白现象,减少使用时的厚重感。

## 2.4 XRD 分析

$\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ 、TZ-15 和木质素的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 中谱线 2 可以看出,  $2\theta$  为 27.41°、36.29°、41.37° 和 54.31° 对应于金红石型  $\text{TiO}_2$  的特征峰,在  $2\theta$  为 31.77°、34.40° 和 36.25° 则对应于  $\text{ZnO}$  的特征峰。由图 4 中谱线 1 可以看出,在包覆完木质素后这些特征峰也均存在,且没有出现新的特征峰,说明在制备  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ /木质素过程中没有新产生,木质素是以无定形的形式存在于锌-钛复合材料表面。

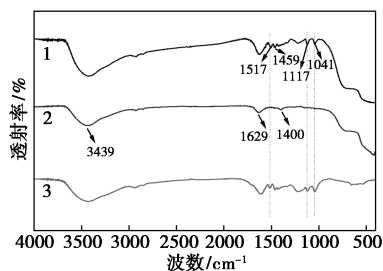


1—TZ-15; 2— $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ; 3—木质素

图 4 不同粉体的 XRD 图

## 2.5 FT-IR 分析

不同粉体的 FT-IR 谱图如图 5 所示。由图 5 谱线 2 中可以看出,在  $3349\text{ cm}^{-1}$  和  $1629\text{ cm}^{-1}$  处分别为粉体表面结合水中 O—H 的反对称伸缩振动和 H—O—H 的弯曲振动峰,  $470\text{ cm}^{-1}$  为 Ti—O—Ti 键的振动峰。ZnO 在  $3439\text{ cm}^{-1}$  和  $1637\text{ cm}^{-1}$  附近的特征峰为分体表面—OH 的伸缩振动和弯曲振动, ZnO 在  $433\text{ cm}^{-1}$  附近处的特征峰为 Zn—O 键的晶格



1—TZ-15; 2— $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ; 3—木质素

图 5 不同粉体的红外谱图

振动<sup>[22]</sup>。由图 5 谱线 3 中可以看出,木质素在  $1117\text{ cm}^{-1}$  和  $1041\text{ cm}^{-1}$  处分别为芳香核 C—H 面内弯曲振动和面外弯曲振动峰,  $1459\text{ cm}^{-1}$  处是甲基亚甲基的 C—H 键的振动峰,对应于木质素的特征峰。这些特征峰均能在图 5 谱线 1 中体现出来,图中既没有出现新峰,又没有出现峰的偏移,说明没有发生化学变化,木质素只是以物理方式吸附在锌-钛复合材料的表面。

## 2.6 TEM 分析

$\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ 、木质素和  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ /木质素复合材料的透射电镜图如图 6 所示。由图 6(a) 可以看出,复合材料中纺锤状结构的  $\text{TiO}_2$  粒子和球形结构的 ZnO 相互共存,其中  $\text{TiO}_2$  粒径大概在 20~100 nm, ZnO 粒径约为 20~60 nm。由图 6(b) 可以看出,木质素呈片状薄片。由图 6(c)、图 6(d) 中可以看出,当木质素包覆质量分数为 15% 时,不仅改善了复合材料的团聚现象,而且能够清楚地观察到颗粒表面均匀地包覆了一层膜,膜的厚度大约为 4.33 nm,证明了  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ /木质素复合材料成功制备。

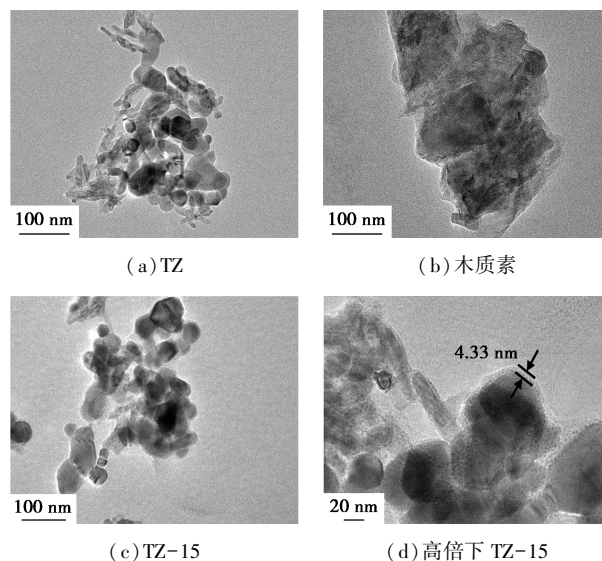


图 6 不同粉体的 TEM 图

## 2.7 乳液性能分析

### 2.7.1 高温循环性能分析

黏度和 pH 是防晒剂的稳定性指标,防晒霜 F1、F2 经过高温循环前后的黏度变化曲线如图 7 所示。由图 7 中可以看出,经过 5 次高温循环后,防晒霜 F1 的黏度变化很小,而防晒霜 F2 在第 3 次循环后有明显的变化,主要是由于 F2 出现严重的破乳和水油分离现象。进一步确定了 F1、F2 的稳定性,结果如表 2 所示。由表 2 可知,经过 5 次高温循环后,与 F2 相比, F1 的 pH 基本呈中性,且没有出现分层、结

晶等现象,说明含有TZ-15复合材料的防晒配方具有较好的稳定性。

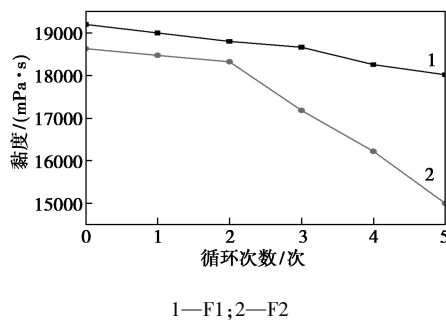


图7 防晒霜 F1、F2 经过高温循环前后的黏度变化曲线

表2 防晒霜 F1、F2 的稳定性对比

	防晒霜 F1	防晒霜 F2
pH	6.75	8.25
热稳定性	未分层	分层
循环稳定性	未分层	分层
离心结果	未分层	分层

### 2.7.2 防晒指数分析

防晒霜 F1、F2 的防晒性能曲线如图 8 所示。由图 8 可知, F1 的  $SPF = 22.4$ ,  $PA$  为 8.54; F2 的  $SPF = 13.09$ ,  $PA$  值为 7.62, 显然 F1 的防晒性能优于 F2, 说明木质素包覆在 TiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料表面的协同作用要优于两者机械混合效果, 改善 TiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料团聚的缺点, 且透明度也有所提高, 说明包覆木质素后能够最大程度上发挥了 TiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料的紫外屏蔽能力。

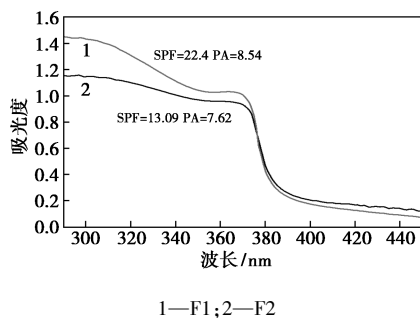


图8 防晒霜 F1 和 F2 的防晒性能

## 3 结论

(1) 利用液相沉积法成功将木质素包覆在锌-钛复合材料表面, 最佳包覆质量分数为 15%, 木质素既能提高锌-钛复合材料的紫外屏蔽能力, 又能够有效抑制其光活性。

(2) 复合材料 TZ-15 在防晒配方中显示出更好的稳定性、更强的全波段紫外线屏蔽能力, 当活性组分添加量为 10% 时,  $SPF = 22.4$ ,  $PA = 8.54$ 。

### 参考文献

- [1] Slaper H, Velders G J, Daniel J S, *et al.* Estimates of ozone depletion and skin cancer incidence to examine the vienna convention achievements [J]. *Nature*, 1996, 384: 256-258.
- [2] Xie S, Zhao J, Zhang B, *et al.* Grapheneoxide transparent hybrid film and its ultraviolet shielding property [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(32): 17558-17564.
- [3] Zaccariello G, Back M, Zanello M, *et al.* Formation and controlled growth of bismuth titanate phases into mesoporous silica nanoparticles: An efficient self-sealing nanosystem for UV filtering in cosmetic formulation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 1913-1921.
- [4] Huang J Y, Lis H, Ge M Z, *et al.* Robust superhydrophobic TiO<sub>2</sub>@fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil-water separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(6): 2825-2832.
- [5] Gondikas A P, Kammer F, Reed R B, *et al.* Release of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from sunscreens into surface waters: A one-year survey at the old danube recreational lake [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5415-5422.
- [6] Bartholomey E, House S, Oritiz F. A balanced approach for formulating sunscreen products using zinc oxide [J]. *Sofw Journal*, 2016, 142: 3.
- [7] Lu P J, Cheng W L, Huang S C, *et al.* Characterizing titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreen spray [J]. *International Journal of Cosmetic Science*, 2015, 37(6): 620-626.
- [8] Sander C S, Chang H, Salzmann S, *et al.* Photoaging is associated with protein oxidation in human skin in vivo [J]. *Journal of Investigative Dermatology*, 2002, 118(4): 618-625.
- [9] Wamer W G, Yina J J, Weia R R. Oxidative damage to nucleic acids photosensitized by titanium dioxide [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 1997, 23(6): 851-858.
- [10] Jaroenworarluck A, Sunsaneeyametha W, Kosachan N, *et al.* Characteristics of silica-coated TiO<sub>2</sub> and its UV absorption for sunscreen cosmetic applications [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2006, 38: 473-477.
- [11] Zhang Y S, Liu Y M, Chen G, *et al.* Evolution mechanism of alumina nanofilms on rutile TiO<sub>2</sub> starting from sodium metaaluminate and the pigmentary properties [J]. *Powder Technology*, 2009, 192: 171-177.
- [12] Qian Y, Qiu X Q, Zhu S P. Lignin: A nature-inspired sun blocker for broad-spectrum sunscreens [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17: 320-324.
- [13] Dean J C, Navotnaya P, Parobek A P, *et al.* Ultraviolet spectroscopy of fundamental lignin subunits: Guaiacol, 4-methylguaiacol, syringol, and 4-methylsyringol [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 139: 144-313.

(下转第 167 页)

- desorption processes in real time in the degradation of benzoic acid and salicylic acid[J]. *Catalysis Communications*, 2006, 7(6): 331-335.
- [2] Mrowetz M, Selli E. Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO<sub>2</sub> and ZnO water suspensions[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 180(1): 15-22.
- [3] Mohapatra A K, Nayak J. Anatase TiO<sub>2</sub> powder: Synthesis, characterization and application for photocatalytic degradation of 3,4-dihydroxy benzoic acid[J]. *Optik*, 2018, 156: 268-278.
- [4] 秦航道, 肖榕, 王勇, 等. 活性炭的表面性质对 CeO<sub>x</sub>/AC 催化臭氧化水中苯甲酸的影响机制[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(11): 3786-3793.
- [5] 王时雨. 电化学阴阳极同时氧化降解苯甲酸的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [6] 李璐, 封莉, 张立秋. 污泥基活性炭催化臭氧化对氯苯甲酸效能[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(9): 3613-3619.
- [7] Sandhwar V K, Prasad B. A comparative study of electrochemical degradation of benzoic acid and terephthalic acid from aqueous solution of purified terephthalic acid (PTA) wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 30: 100381.
- [8] Suryavanshi R D, Rajpure KY. Spray deposited Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and stratified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO novel photoelectrode for photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid under solar light illumination[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 357: 72-80.
- [9] Hunge Y M. Sunlight assisted photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid using stratified WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> thin films[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(13): 10089-10096.
- [10] 邓品亚. 热活化过硫酸盐处理水中对羟基苯甲酸酯类防腐剂试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [11] 汪星志, 汪晓军, 王蓓蓓, 等. 含锰氧化物的陶粒催化臭氧化苯甲酸废水[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(7): 3653-3656.
- [12] 唐莉莉, 刘杰, 黄瑞欢, 等. Fe/MCM-41 催化臭氧化水中对氯苯甲酸的研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 45(2): 74-78.
- [13] 曾俊喻, 邴吉帅, 蓝冰燕, 等. 钴负载 MCM-41 分子筛催化臭氧化水中氯代苯甲酸[J]. *环境化学*, 2012, 31(5): 663-668.
- [14] Wu J, Gao H, Yao S, et al. Degradation of crystal violet by catalytic ozonation using Fe/activated carbon catalyst[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 147: 179-185.
- [15] Inchaurredo N, Ramos C P, Zerjav G, et al. Modified diatomites for Fenton-like oxidation of phenol[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 239: 396-408.
- [16] Han B, Zhang F, Feng Z, et al. A designed Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MCM-41 nanoporous composite for methylene blue and rhodamine B removal with high efficiency[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(6): 8093-8101.
- [17] Chen W, Li X, Pan Z, et al. Effective mineralization of diclofenac by catalytic ozonation using Fe-MCM-41 catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 594-601.
- [18] He D, Zhang H, Yan Y. Chemical vapor deposition of CuO on ZSM-5 membrane for catalytic wet peroxide oxidation of phenol in a fixed bed reactor[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(75): 47435-47447.
- [19] Yang Y, Zhang H P, Yan Y. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol on CeO<sub>2</sub>-ZSM-5 fixed bed reactor[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2017, 45(6): 117-123.
- [20] Jiang S, Zhang H, Yan Y, et al. Preparation and characterization of porous Fe-Cu mixed oxides modified ZSM-5 coating/PSSF for continuous degradation of phenol wastewater[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 240: 108-116.
- [21] Dukkanci M, Gunduz G, Yilmaz S, et al. Heterogeneous fenton-like degradation of rhodamine 6G in water using Cu-Fe/ZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3): 343-350. ■
- .....
- (上接第 161 页)
- [14] Li Y Y, Yang D J, Lu S. Encapsulating TiO<sub>2</sub> in lignin-based colloidal spheres for high sunscreen performance and weak photocatalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 7(6): 6234-6242.
- [15] Pan X J, Kadla J F, Ehara K, et al. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: Relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(16): 5806-5813.
- [16] Qian Y, Qiu X Q, Zhu S P. Sunscreen performance of lignin from different technical resources and their general synergistic effect with synthetic sunscreens[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4: 4029-4035.
- [17] Romos P G, Flores E, Sanchez L A, et al. Enhanced photoelectrochemical performance and photocatalytic activity of ZnO/TiO<sub>2</sub> nanostructures fabricated by an electrostatically modified electrospinning[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 844-851.
- [18] Faurschou A, Wulf H C. The relation between sun protection factor and amount of sunscreen applied in vivo[J]. *British Journal of Dermatology*, 2007, 156(4): 716-719.
- [19] Yang J S, Liao W P, Wu J J. Morphology and interfacial energetics controls for hierarchical anatase/rutile TiO<sub>2</sub> nanostructured array for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7425-7431.
- [20] Lu F J, Chu L H, Gau R J. Free radical scavenging properties of lignin[J]. *Nutrition and Cancer*, 1998, 30: 31-38.
- [21] Crouvisier-Urien K, Bodart P R, Winckler P, et al. Biobased composite films from chitosan and lignin: Antioxidant activity related to structure and moisture[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(14): 6371-6381.
- [22] 李振环, 白雅丽. TiO<sub>2</sub>/ZnO 复合纳米粒子的制备及其紫外屏蔽性能[J]. *天津工业大学学报*, 2017, 36(5): 49-53. ■