

朱秋莲,王秉好,卢晗锋. TiO₂@PT 光催化剂的构建及其光催化降解甲苯性能 [J]. 中国环境科学, 2024,44(1):65-71.

Zhu Q L, Wang B H, Lu H F. Construction of TiO₂@PT photocatalyst and its study on photocatalytic degradation of toluene [J]. China Environmental Science, 2024,44(1):65-71.

TiO₂@PT 光催化剂的构建及其光催化降解甲苯性能

朱秋莲,王秉好,卢晗锋* (浙江工业大学化学工程学院,环境污染控制创新团队,浙江 杭州 310014)

摘要: 以对苯二胺和对苯二甲醛为原料,在 TiO₂ 表面原位缩合得到二氧化钛复合对苯二胺缩对苯二甲醛聚合物催化剂(TiO₂@PT),研究催化剂降解甲苯的光催化性能.利用扫描电子显微镜(SEM),比表面积测试(BET),红外光谱(FT-IR),光致发光光谱(PL),紫外吸收光谱(UV-Vis)以及瞬态光电流测试(TPC)表征手段确定了催化剂的结构形貌及光学特性.通过催化降解甲苯废气的活性测试,发现在 365nm 紫外光的照射下,TiO₂@PT 复合材料对气相甲苯的降解效果良好.此外,研究了在不同聚合物包裹比例,催化剂用量,甲苯浓度,温度等条件下,TiO₂@PT 对甲苯的降解效果,结果表明 0.1g TiO₂@1%PT 在 100W 紫外灯照射下对 1000×10⁻⁶ 甲苯的降解率最高,可以达到 26.41%,对应的反应速率为 1177.89μmol/(g·h).

关键词: 光催化技术; 甲苯降解; 二氧化钛; 有机聚合物; 复合材料

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2024)01-0065-07

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20230822.002

Construction of TiO₂@PT photocatalyst and its study on photocatalytic degradation of toluene. ZHU Qiu-lian, WANG Bing-hao, LU Han-feng* (Innovation Team of Air Pollution Control, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2024,44(1): 65~71

Abstract: TiO₂ composite condensation of p-phenylenediamine and p-phenylenedialdehyde (TiO₂@PT) catalysts were prepared by in-situ condensation method, using p-phenylenediamine and p-phenylenedialdehyde as raw materials. The toluene photocatalytic degradation abilities of the catalysts were studied. The catalysts' morphologies and optical properties were characterized by scanning electron microscope (SEM), surface area analysis (BET), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), photoluminescence spectroscopy (PL) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and transient photocurrent (TPC). It was found that under 365nm ultraviolet irradiation, TiO₂@PT catalyst had a good degradation ratio on toluene. In addition, the toluene degradation capacities of TiO₂@PT with different polymer coating ratios were studied under various catalyst dosages, toluene concentrations, and reaction temperatures. The results showed that the highest degradation conversion was 26.41%, under 100W ultraviolet irradiation (365nm), 0.1g TiO₂@1%PT dosage, 1000×10⁻⁶ toluene concentration, corresponding to a reaction rate of 1177.89μmol/(g·h).

Key words: photocatalytic technology; toluene degradation; titanium dioxide; organic polymer; composite materials

近年来,随着环境污染问题日益严重,人们越来越重视环境保护和污染防治.VOCs 便是当今生活中存在的一个重大污染问题^[1-2].常见的 VOCs 类型主要包括醛,酯,酮,烷烃,烯烃,芳烃等,这些物质会对人体造成伤害;同时,VOCs 也被认为是形成细微颗粒物(PM_{2.5}),臭氧(O₃)等二次污染物的重要前驱体,这些二次污染物极有可能直接诱发大气灰霾,光化学烟雾等严重的环境问题.目前,处理 VOCs 的方法有很多,大致分为两种,一种是回收处理技术,另一种是氧化还原处理技术^[3].回收处理技术比较常见的方法有吸收法,吸附法^[4],冷凝法^[5]等.氧化还原处理技术有催化燃烧^[6],直接燃烧,光催化氧化^[7],生物降解等.

其中,光催化法被认为是处理低浓度 VOCs 的

有效方法.它的优点在于反应条件温和,对环境无毒害作用.其中 TiO₂ 作为光催化剂在光照下,能将 VOCs 废气降解为 CO₂ 和 H₂O^[8].TiO₂ 光催化 VOCs 的主要工作原理是光照后,TiO₂ 会产生光生电子空穴对,产生的电子和空穴可以与催化剂表面的水或氧气反应产生强氧化物种,从而达到对 VOCs 的降解^[9-11].然而,由于 TiO₂ 的带隙较宽(3.2eV),光响应范围较窄,同时具有较高的光生电子-空穴复合率,这导致 TiO₂ 光催化应用较差^[12-13].同时,存在催化剂

收稿日期: 2023-06-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3702003);浙江省自然科学基金资助重点项目(LZ21E080001);浙江省重点研发领雁项目(2023C03127);绍兴市科技计划项目-产业关键技术攻关计划项目(2022B41007)

* 责任作者,教授,luhf@zjut.edu.cn

在反应过程中失活的现象^[14-15].

为了解决 TiO₂ 的吸光范围小和电子空穴复合率较高这两个缺点,本文选择对苯二胺缩对苯二甲醛聚合物(PT)^[16]这一半导体与其复合.同时,利用 PT 含有的 $\pi-\pi$ 键增加甲苯在复合材料表面的吸附,加快光催化进程.本文在反应中引入水相,利用水的冲刷去除催化剂表面沉积的副产物,从而减少失活造成的影响.通过原位聚合法制备出 TiO₂@PT 产品并确定 PT 复合量对光催化性能的影响,考察催化剂用量,甲苯浓度,反应温度等不同的反应条件下催化剂对甲苯的降解效果确定反应条件对催化剂降解甲苯的影响.通过循环实验,确定催化剂的使用寿命.以期为工业有机废气治理的研究和应用提供参考.

1 材料与方 法

1.1 材料

二氧化钛(99.8% metals basis,25nm-40nm,锐钛矿,亲水,阿拉丁生化科技股份有限公司);对苯二甲醛(98%,阿拉丁生化科技股份有限公司);对苯二胺(化学纯,国药集团化学试剂有限公司);无水乙醇(分析纯,AR,国药集团化学试剂有限公司).

1.2 设备

电子天平(FA22048,上海精科天美科学仪器有限公司);集热式磁力搅拌器(DF-101T-5,上海力辰邦西仪器科技有限公司);离心机(H1650,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);真空干燥箱(DZF-6020,上海精宏实验设备有限公司,太仓精宏仪器设备有限公司);100W 高压紫外汞灯(CEL-HXUV300,连云港优创晶体科技有限公司);气相色谱仪(GC-2014,日本岛津公司);低温循环泵(HC-0520,杭州惠创仪器有限责任公司);紫外分光光度计(UV-2600,日本岛津公司);荧光分光光度计(F-7000,日本株式会社日立高新技术科学那珂事业所);表面特性分析仪(3Flex 系列,麦克默瑞提克公司);傅里叶红外光谱分析仪(VERTEX70,德国 Bruker 公司);电化学工作站(CHIE,上海辰华).

1.3 制备方法

称取 0.0108g 的对苯二胺,0.0134g 的对苯二甲醛以及 0.799g 的二氧化钛,分别将其溶解于 20mL 无水乙醇中,搅拌 10min.之后,将溶解好的对苯二甲醛醇溶液和二氧化钛醇溶液用滴管滴加到对苯二

胺的醇溶液中,在 30℃ 的条件下,进行磁力搅拌 3h.搅拌结束后,利用离心机进行离心操作,分离出固体样品,然后利用无水乙醇和去离子水交替洗涤样品 2 次.将洗涤后的样品在真空干燥箱中 40℃ 下烘干 6h;取出干燥后的样品,将其倒入研钵中轻度研磨,此时得到的样品即为 TiO₂@1%PT.通过改变二氧化钛与对苯二胺缩对苯二甲醛的物质的量比 $x\%:1$,就可得到 TiO₂@ $x\%$ PT 样品.

1.4 催化剂活性测试方法

如图 1 所示,首先钢瓶中的空气通入氧化钙预处理柱,以去除空气中的二氧化碳和水.然后利用管路将空气分为两路,并通过质量流量计控制气体流速.将甲苯液体置于鼓泡瓶中,并将鼓泡瓶置于冰水浴中,控制甲苯液体所处的环境温度为 0℃.之前的空气其中一路通入甲苯鼓泡瓶中,利用鼓泡方式带出甲苯气;另一路作为稀释气,与甲苯气在预混器中混合.通过控制两路气体流速,获得 167mL/min 的 1000×10^{-6} 的甲苯气体.同时,可以通过调节两路气体的流速改变甲苯浓度.将甲苯气体通入定制的石英光催化反应器中,在其中进行光催化甲苯实验.反应器由瓶身以及冷阱组成,反应过程中光源来自 100W 紫外高压汞灯.反应时瓶内放入 320mL 去离子水,磁子以及催化剂样品;冷阱内通入循环冷凝水控制反应温度,冷阱存在中空部分放置紫外高压汞灯.利用气相色谱仪进行甲苯浓度的在线检测,并通过外标法确定甲苯浓度与峰面积的对应关系.反应产生的尾气利用尾气吸收装置处理,防止污染空气.

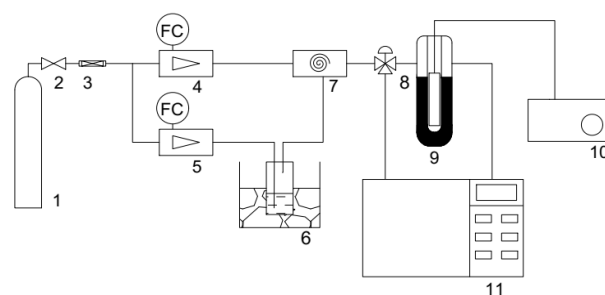


图 1 光催化反应装置

Fig.1 Diagram of photocatalytic reaction device

1.气体钢瓶;2.进样阀;3.氧化钙预处理柱;4,5.质量流量计;6.甲苯鼓泡瓶及冰水浴;7.预混器;8.三通阀;9.光催化反应装置;10.100W 紫外高压汞灯及电源;11.气相色谱仪

在催化剂光催化反应测试之前,进行一次无催

化剂水吸收测试,得到的数据用于排除甲苯被水吸收对催化剂光催化的影响.此过程与催化剂光催化反应步骤一致,但是不加入催化剂并且不开灯.利用下式计算出催化剂对甲苯的降解率 η .

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为无催化剂无光照时,水吸收甲苯达到饱和时的尾气浓度 $\times 10^{-6}$; C_t 为光催化剂进行光催化时, t 时刻的尾气浓度 $\times 10^{-6}$.

利用式(1)可以得到催化剂对甲苯的降解率,然后,以时间为横坐标,以 $1-\eta$ 为纵坐标进行作图,得到本文中数据处理图.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

如图 2 所示,通过对比 TiO₂ 和 TiO₂@PT 的 SEM 图像,可以观察到显著的形貌变化和微观结构差异.在 TiO₂ 的 SEM 图像中,可以看到 TiO₂ 为 25nm 左右的颗粒.而 TiO₂@PT 复合材料的 SEM 图像揭示了与 TiO₂ 不同的形貌特征,可以清楚地观察到 TiO₂ 颗粒表面被聚合物 PT 所包覆,同时颗粒之间存在一定程度的粘连.这种有机/无机半导体异质结形成的巨大框架结构为光生电子的传输提供了更多的通道,从而更有利于光催化活性的发挥. SEM 图像揭示了复合材料 TiO₂@PT 在微观尺度上的显著变化,这些变化可能与复合前后的光催化性能改善密切相关.

由图 3 可以看出,4 种样品的氮气等温吸脱附曲线都是 IV 型等温线,且都属于 H3 型回滞环.结果显示, TiO₂ 的比表面积为 24.7m²/g, PT 的比表面积为 79.9m²/g, TiO₂@1%PT 的比表面积为 83.5m²/g, TiO₂@100%PT 的比表面积为 36.5m²/g.

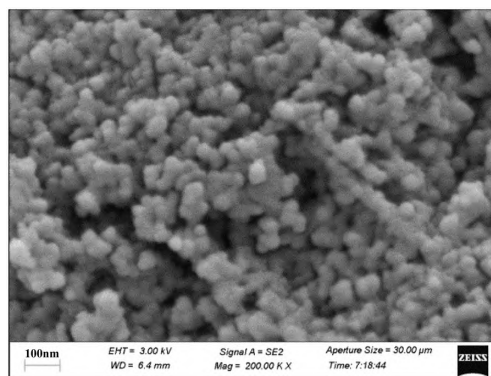
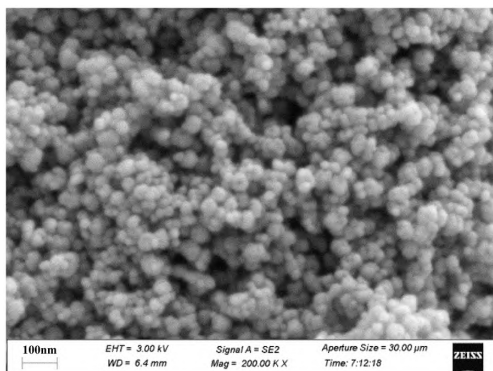


图 2 TiO₂ 和 TiO₂@PT 的 SEM 图
Fig.2 SEM of TiO₂ and TiO₂@PT

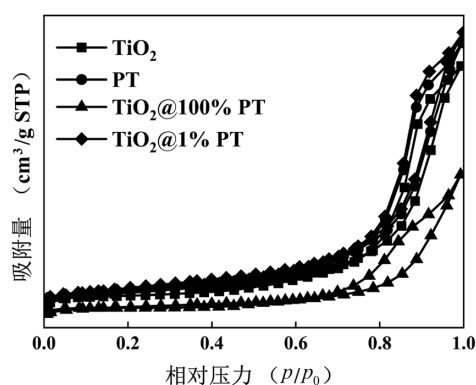


图 3 TiO₂,PT,TiO₂@100%PT,TiO₂@1%PT 的氮气吸脱附等温线

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of TiO₂, PT, TiO₂@100%PT, TiO₂@1%PT

TiO₂@1%PT 具有更大的比表面积,是因为 TiO₂ 和 PT 的复合过程中形成更多的孔道,这有利于甲苯的吸附和氧化.而过量的聚合物负载量,例如 TiO₂@100%PT,会导致 PT 包裹 TiO₂ 纳米颗粒,形成了更大的颗粒,不仅减少了吸附位点,同时覆盖了 TiO₂ 表面的活性位,致使光催化性能显著降低.

如图 4a,PT 在 1633cm⁻¹ 处有强吸收峰,这是席夫碱结构中 -C=N- 键的特征吸收,1499cm⁻¹ 处的吸附峰归属于苯环.860cm⁻¹ 处的吸收峰是苯环对位取代基引起的.

在 PL 光谱测试过程中,激发波长为 300nm,扫描波长为 550~650nm.如图 4b 所示, TiO₂@1%PT 的荧光强度明显小于 TiO₂,意味着催化剂的光生电子空穴分离效率增加,同时光生电子空穴的复合情况减小.这一结果有效地说明了复合材料催化剂有更好的光催化性能.

在进行瞬态光电流测试时,以 Ag/AgCl 电极作

为参比电极,铂片电极作为辅助电极,涂抹样品的 FTO 作为工作电极,电解液使用 0.5mol/L 的 Na_2SO_4 溶液.测试结果如图 4c 所示, $\text{TiO}_2@1\%\text{PT}$ 的光电流密度明显高于 $\text{TiO}_2@100\%\text{PT}$ 和 TiO_2 ,表现出更有效

的电子空穴分离和更快的电荷转移.这与 PL 分析结果相对应,表明复合材料的光生载流子复合率小于 TiO_2 ,说明了 $\text{TiO}_2@1\%\text{PT}$ 最有利于本反应体系中光催化降解甲苯.

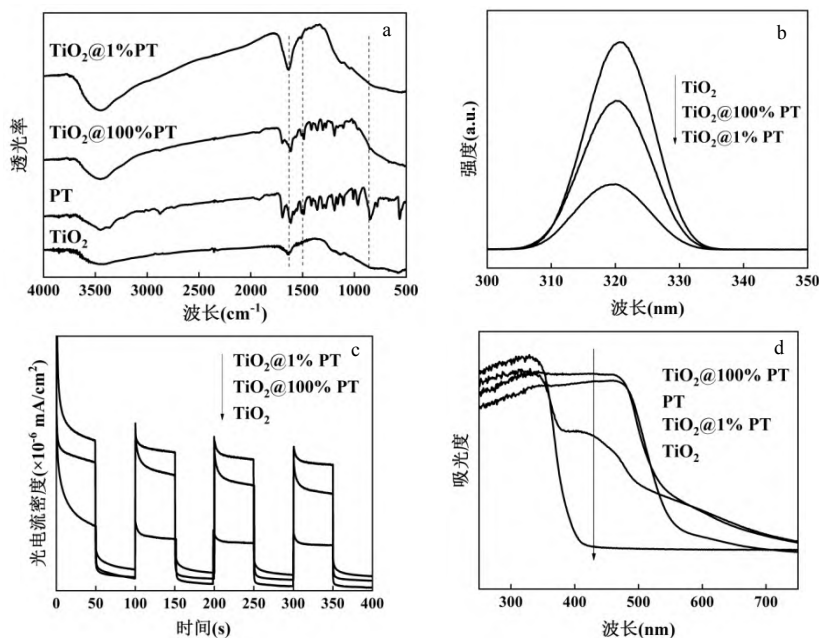


图 4 TiO_2 ,PT, $\text{TiO}_2@100\%\text{PT}$, $\text{TiO}_2@1\%\text{PT}$ 的红外图谱(a),光致发光图谱(b),瞬态光电流图谱(c)以及紫外图谱(d)
Fig.4 FT-IR (a), PL(b), TPC(c) and UV-Vis(d) of TiO_2 , PT, $\text{TiO}_2@100\%\text{PT}$, $\text{TiO}_2@1\%\text{PT}$

如图 4d 所示, TiO_2 在紫外区波长 400nm 以下范围内有较好的吸光能力,而 $\text{TiO}_2@1\%\text{PT}$ 复合材料光催化剂还能够 400nm 以上的可见光区段有吸光能力.这说明复合材料相对于 TiO_2 有更广的光响应范围.

带宽度.如图 5 所示, TiO_2 的禁带宽度在 2.8eV,而复合材料的禁带宽度在 1.3eV,这说明了复合材料的禁带宽度更小,有更广的光吸收范围.

2.2 影响因素分析

图 6a 是不同 PT 复合量下 $\text{TiO}_2@PT$ 对甲苯降解的影响.不同的 PT 复合量会影响甲苯的降解效果,随着复合量的上升,对甲苯的处理效果呈现先上升后下降的趋势.当 PT 复合量为 1%时,空速在 $100000\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$,反应温度在 20°C 下,对 1000×10^{-6} 的甲苯降解效率为 26.41%,降解速率为 $1177.89\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,相同条件下, TiO_2 的甲苯降解率为 20.62%.这与催化剂光学性能表征结果一致, $\text{TiO}_2@PT$ 复合材料光催化剂有更好的光生载流子分离效率,进而有更好的光催化降解甲苯效果.

当复合量继续增加时,催化剂对甲苯的降解效果却降低,且低于 TiO_2 的效率,此现象发生的原因可能是 PT 会在聚合时完全包裹了 TiO_2 纳米颗粒,且发生了团聚,这从比表面积下降可以看出,导致既遮挡了光照射到 TiO_2 表面,又减少了 TiO_2 表面上活性位

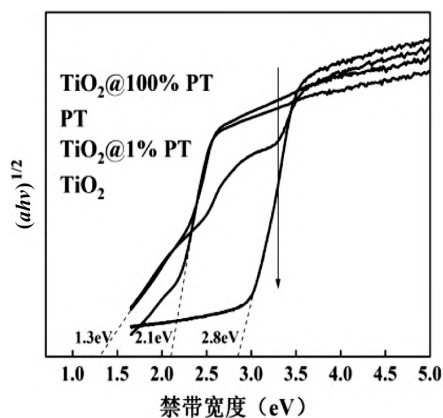


图 5 TiO_2 ,PT, $\text{TiO}_2@1\%\text{PT}$ 的禁带宽度
Fig.5 Band gap of TiO_2 , PT, $\text{TiO}_2@1\%\text{PT}$

通过数据处理,得到 TiO_2 ,PT, $\text{TiO}_2@1\%\text{PT}$ 的禁

点的暴露,从而降低了光催化性能。

此外,利用 300W 氙灯对催化剂进行气固相光催化反应,发现催化剂在光照 10min 内即出现了失活现象,且催化剂明显发黄(焦褐色)。

由图 6b 可知,当催化剂用量为 0.025,0.05,0.1,0.2g 时,催化剂对甲苯的降解率分别为 6.8%,21.89%,26.41%,24.28%,对应的反应速率分别为 303.17,976.27,1177.89,1082.7 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。可以看出当催化剂用量上升时,催化剂对甲苯的处理效果呈现先上升后下降的趋势。当催化剂用量过多时,会遮挡光线照射到远光源侧的催化剂表面,从而影响催化剂对甲苯的降解。

如图 6c,随着甲苯浓度的增加,催化剂对甲苯的降解效果下降,但是反应速率却在上升。催化剂对

1000,500,100 $\times 10^{-6}$ 浓度的甲苯的降解效果分别是 26.41%,31.77%,44.85%,对应的反应速率为 1177.89,708.47,200 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。一般情况下,光催化降解反应为表观一级反应^[17-19],之所以没有呈线性相关,是因为本过程为三相反应,相间传质会影响反应模型。

如图 6d,前 140min 为无光照条件,并未发生光催化降解甲苯反应,且在 90min 后三相达到动态平衡,然后开灯进行光催化降解甲苯反应。随着温度的上升,甲苯的降解效率下降。一般情况下,光催化反应常数随温度上升而不变或上升^[20-22]。但在本文的三相反应体系下,更高的温度会减弱催化剂对甲苯的吸附能力,以及水体对气相中甲苯的吸收能力,导致催化剂表面环境的甲苯浓度下降。因此,催化剂对甲苯的降解效果随着温度的升高而下降。

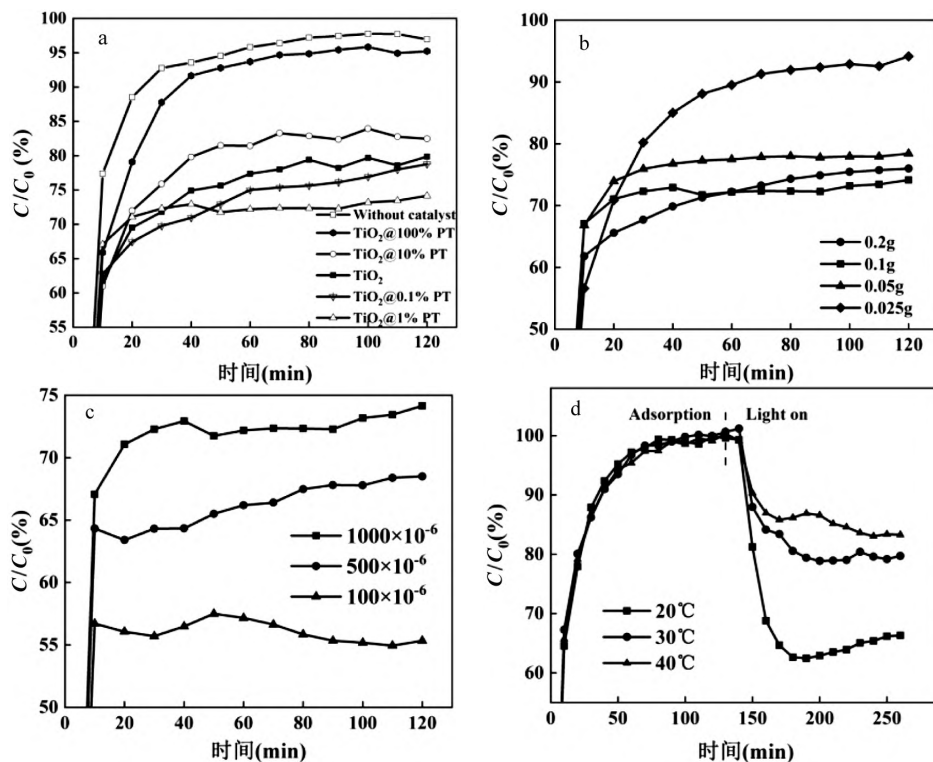


图 6 不同反应条件对催化剂降解甲苯的影响

Fig.6 Effect of different reaction conditions on catalytic degradation of toluene

PT 复合物(a),催化剂用量(b),甲苯浓度(c)以及反应温度(d)

2.3 催化剂稳定性探究

图 7 是催化剂降解甲苯的稳定性探究实验,每个循环前 120min 为暗环境,让三相体系达到动态平衡,进行开灯反应 2h-关灯 2h 的循环实验。可以看出前 3 次循环中活性有一定程度的降低,但是在第 3 次

循环之后,催化剂的甲苯降解效果基本稳定。这是因为在催化剂降解甲苯反应的过程中,部分 TiO₂ 颗粒被有机物完全包覆,使得催化剂的活性有所下降。在反应 4h 后,催化剂活性达到稳定,此时催化剂结构不再发生变化。

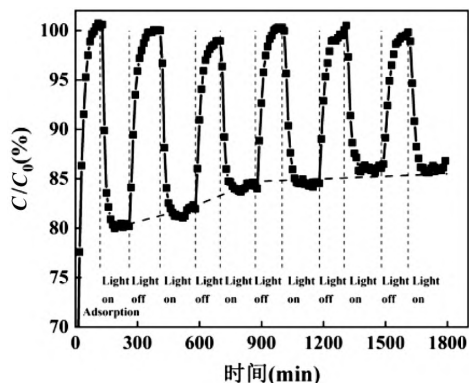


图7 催化剂的循环实验

Fig.7 Cyclic experiment of catalyst

2.4 光催化反应机理探究

PT 通过 $-C=N-$ 键连接形成大的 $\pi-\pi$ 共轭体系。PT 与甲苯形成 $\pi-\pi$ 共轭,提高了对甲苯的吸附能力,而且能够在异质界面处转移光生电子,从而减少电子空穴复合率。根据 UV-Vis 光谱可以证实,复合后的催化剂的光响应范围增加,电子跃迁所需能量降低。根据图 8 的捕获剂实验结果可以看出,当加入草酸铵(AO)时,对甲苯降解影响较小,说明反应中空穴作用较小;而当加入异丙醇(IPA)或对苯醌(BQ)时,催化剂对甲苯降解效果下降,说明羟基自由基以及超氧自由基是甲苯降解过程中的主要物质。

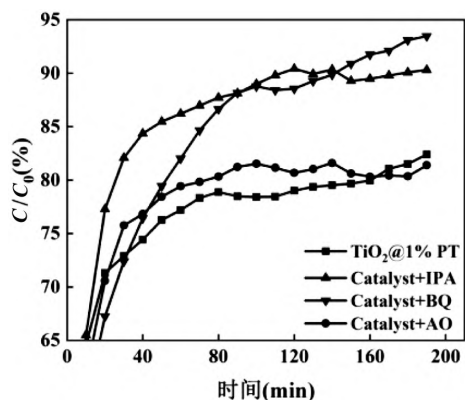


图8 在 IPA, BQ, AO 存在下光催化降解甲苯实验

Fig.8 Photocatalytic degradation of toluene in the presence of IPA, BQ, AO

此外,实验气相产物利用气相色谱仪(TCD)在线检测,在催化剂为 $TiO_2@1\%PT$,甲苯浓度 1000×10^{-6} ,质量空速 $100000 mL/(g \cdot h)$,反应温度 $20^\circ C$ 下光催化降解甲苯反应主要产物为 CO_2 ,反应进行 2h 时矿化率为 95%;反应液中产物经离心去除催化剂后,采用 SPME-GC-MS 分析,检测到大量反应底物甲苯外,

主要得到的中间产物为苯甲醛。

因此,推测催化剂降解甲苯过程中如图 9 所示,首先是光照射催化剂,在 TiO_2 表面,电子受激发从价带跃迁至导带,并在价带产生了空穴,电子跃迁后会通过异质结转移到 PT 的导带上,并不会与价带上的空穴复合。然后空穴与表面水结合生成羟基自由基,电子与水中的氧气结合生产超氧自由基,最后超氧自由基与羟基自由基降解吸附在催化剂表面上的甲苯,使其转化为二氧化碳,水及其他简单副产物。

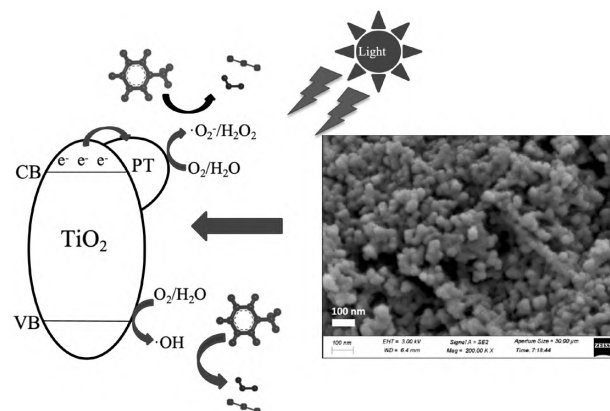


图9 催化剂的反应机理

Fig.9 Proposed mechanism for the photocatalytic degradation of toluene on $TiO_2@PT$

3 结论

3.1 利用原位聚合法制备出了 $TiO_2@PT$,通过 SEM, BET, FT-IR, PL, UV-Vis 以及 TPC 等表征手段确定其结构形貌及光学性质,结果表明 TiO_2 与 PT 复合后不仅获得了更大的比表面积,而且有更好的光学性能。

3.2 复合材料在本研究的实验条件下,对甲苯的处理效果达到 26.41%,是相同条件下 TiO_2 对甲苯的处理效果的 1.3 倍。

参考文献:

- [1] Kamal M S, Razzak S A, Hossain M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – a review [J]. Atmospheric Environment, 2016,140:117-134.
- [2] Fan N, Liu C, Huang Y, et al. Research progress and consideration of VOC pollution control in healthy buildings in China [J]. Chinese Science Bulletin, 2019,65(4):263-273.
- [3] Guo Y L, Wen M C, Li G Y, et al. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: A critical review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021,281: 119447.

- [4] Zhang X Y, Gao B, Creamer A E, et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,338:102-123.
- [5] Li X, Ma J, Ling X. Design and dynamic behaviour investigation of a novel VOC recovery system based on a deep condensation process [J]. *Cryogenics*, 2020,107:103060.
- [6] Feng Z T, Ren Q M, Peng R S, et al. Effect of CeO₂ morphologies on toluene catalytic combustion [J]. *Catalysis Today*, 2019,332:177-182.
- [7] Guo Q, Zhou C Y, Ma Z B, et al. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50):1901997.
- [8] Noman M T, Ashraf M A, Ali A. Synthesis and applications of nano-TiO₂: a review [J]. *Environmental Science and Pollution Research* 2019,26(4):3262-3291.
- [9] Pelaez M, Nolan N T, Pillai S C, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2012,125:331-349.
- [10] Nunzi F, Angelis F D. Modeling titanium dioxide nanostructures for photocatalysis and photovoltaics [J]. *Chemical Science*, 2022,13(33): 9485-9497.
- [11] Alofi S, O'rourke C, Mills A. Photocatalytic destruction of stearic acid by TiO₂ films: evidence of highly efficient transport of photogenerated electrons and holes [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023,435:114273.
- [12] Ge J, Zhang Z, Ouyang Z, et al. Photocatalytic degradation of (micro)plastics using TiO₂-based and other catalysts: properties, influencing factor, and mechanism [J]. *Environmental Research*, 2022, 209:112729.
- [13] Seiss V, Thiel S, Eichelbaum M. Preparation and real world applications of titania composite materials for photocatalytic surface, air, and water purification: state of the art [J]. *Inorganics*, 2022,10(9): 139.
- [14] 龚秀文. TiO₂ 改性光催化剂的制备及其光催化降解甲苯的机理探讨 [D]. 泉州: 华侨大学, 2020.
Gong X W. Fabrication of modified-TiO₂ photocatalyst and mechanism of photocatalytic degradation for toluene [D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2020.
- [15] 孙悦. 铜铁双金属掺杂 TiO₂ 催化剂可见光降解气相苯 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
Sun Y. Visible light degradation of gaseous benzene over Cu-Fe bimetal doped TiO₂ catalyst [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2022.
- [16] 李倩, 马雪冬, 王伟, 等. 对苯二胺缩对苯二甲醛席夫碱及其配合物的制备和电化学性能 [J]. *无机化学学报*, 2020,36(12):2271-80.
Li Q, Ma X D, Wang W, et al. Schiff bases containing p-Phenylenediamine and p-Phenylenediacarbaldehyde and their complexes: preparation and electrochemical properties [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020,36(12):2271-2280.
- [17] 张一兵, 黄明俊. 甲苯的光催化降解及其动力学研究 [J]. *化学试剂*, 2012,34(12):1079-82.
Zhang Y B, Huang M J. Reaction kinetics and photocatalytic degeneration of toluene [J]. *Chemical Reagents*, 2012,34(12):1079-1082.
- [18] Tang J C, Zhu J M, Wang P P, et al. Characterization and kinetics of a novel ionic liquid/doped-TiO₂ visible-light photocatalyst for degradation of VOCs [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2022,33(34):25619-25634.
- [19] Zhang Q, Zhu Y Y, Yu L Y, et al. Preparation of a visible light catalyst of novel Bi₂WO₆ loaded Ag₃PO₄ heterojunction and its efficient removal of toluene [J]. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 2022,34(1):527-536.
- [20] 覃方红, 万婷, 邱江源, 等. 基于光微热量-荧光光谱联用技术研究光催化热力学和动力学的温度效应 [J]. *物理化学学报*, 2020,36(6): 84-90.
Qin F H, Wan T, Qiu J Y, et al. Temperature effects on photocatalytic heat changes and kinetics via in situ photocalorimetry-fluorescence spectroscopy [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020,36(6): 84-90.
- [21] Gao D X, Yang H T, Shu Z. The preparation of Ag@AgCl photocatalytic material based on the photocatalysis material CA(+) and degradation of tetracycline [J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2023,18(1):2162509.
- [22] 胡倩, 阳海, 李鑫, 等. 单偶氮染料 AR37 的光催化降解动力学研究 [J]. *染整技术*, 2020,42(7):29-33.
Hu Q, Yang H, Li X, et al. Study on photocatalytic degradation kinetics of monoazo dye AR37 [J]. *Textile Dyeing and Finishing Journal*, 2020,42(7):29-33.

作者简介: 朱秋莲(1989-),女,浙江温州人,实验师,硕士,主要从事环境和能源催化方面的研究.发表论文 20 余篇.abc@zjut.edu.cn.