



染料敏化 TiO_2 光催化剂的研究进展

汤晓蕾¹, 董延茂¹, 袁 妍^{1,2}, 杨雨杰³

(1. 苏州科技大学化学与生命科学学院, 江苏苏州 215009; 2. 苏州科技大学江苏省环境科学与工程重点实验室, 江苏苏州 215009; 3. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏苏州 215009)

[摘要] TiO_2 光催化剂因其耐用性、低成本、低毒性、超亲水性以及出色的化学稳定性, 广泛应用于水中有有机污染物的降解。但 TiO_2 的带隙(3.2 eV)较宽, 导致 TiO_2 的光生电子-空穴对易复合, 无法充分利用可见光, 限制了其实际应用。染料敏化可将 TiO_2 的光响应范围扩展到可见光区域, 提高其光催化活性。综述了染料敏化 TiO_2 光催化剂的原理、染料敏化剂的分类、不同染料敏化剂的应用现状及效果, 以期对染料敏化在 TiO_2 光催化剂中的应用提供参考。

[关键词] 染料敏化; 二氧化钛; 光催化

[中图分类号] TQ426; X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2021)10-0008-06

Research development of dye-sensitized technology on TiO_2 photocatalyst

TANG Xiaolei¹, DONG Yanmao¹, YUAN Yan^{1,2}, YANG Yujie³

(1. School of Chemistry and Life Sciences, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;
2. Jiangsu Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: TiO_2 photocatalyst is widely used in the degradation of organic pollutants in water due to its durability, low cost, low toxicity, super hydrophilicity and excellent chemical stability. However, the wide band gap(3.2 eV) of TiO_2 leads to the easy recombination of the photogenerated electron-hole pairs and cannot make full use of visible light, which limits its practical application. Dye sensitization can extend the light response range of TiO_2 to visible light region and improve its photocatalytic activity. The principle of dye-sensitized TiO_2 photocatalyst, the classification of dye sensitizers, the application status and effects of different dye sensitizers are reviewed, in order to provide a reference for the application of dye-sensitized TiO_2 photocatalyst.

Key words: dye sensitization; titanium dioxide; photocatalysis

非均相光催化被认为是从废水中去除有机污染物的一种高效方法^[1]。目前, 广泛使用的光催化剂有二氧化钛(TiO_2)、氧化锌和氧化铁^[2]。其中, TiO_2 因具有成本低、稳定性高、无毒、催化活性高、无二次污染等特点^[3], 受到研究者的广泛关注。但由于 TiO_2 的带隙(3.2 eV)较宽, 导致其只能在紫外光照射下被活化, 使其在太阳光下的应用受到限制^[4]。此外, TiO_2 较低的电导率, 光生电子-空穴对的快速复合以及缓

慢的电荷转移速率也限制了其实际应用^[5]。近些年, 研究者已研究采取多种方法对 TiO_2 表面进行修饰, 以拓展其对光的吸收范围, 进而提高其光催化效率, 主要包括合成微结构和纳米结构(如球体和三面金字塔等)^[6]、金属和非金属掺杂^[7]、贵金属和过渡金属沉积^[8]、与其他半导体耦合^[9]以及染料敏化^[10]等。在这些方法中, 染料敏化被证明是一种可将 TiO_2 的光响应扩展到可见光区域并提高其光催化活性的较为

[基金项目] 苏州区域水质提升与水生态安全保障技术及综合示范项目(2017ZX07205); 江苏省环境科学与工程重点实验室开放基金资助项目(Zd1803); 江苏省建设系统科技项目(2017ZD238); 2020 年江苏省研究生培养创新工程研究生科研与实践创新计划项目(SJCX20_1106)

有效的方法^[11]。综述了染料敏化 TiO₂ 光催化剂的原理、敏化剂的分类、不同敏化剂的应用现状及效果,以期染料敏化在 TiO₂ 光催化剂中的应用提供参考。

1 染料敏化原理

未改性 TiO₂ 光催化机理和染料敏化过程机理见图 1。

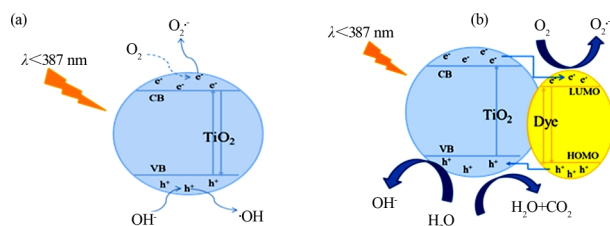
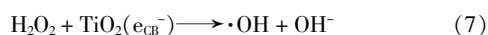
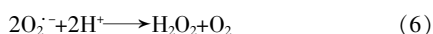
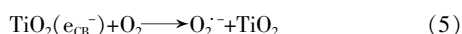
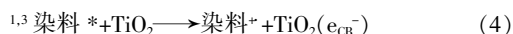
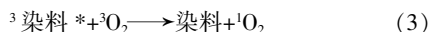
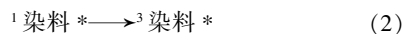
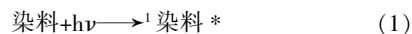


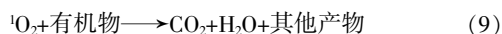
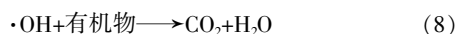
图 1 未改性 TiO₂ 光催化机理 (a) 和染料敏化过程机理 (b)

Fig. 1 The photocatalytic mechanism of unmodified TiO₂ (a) and the mechanism of dye sensitization process (b)

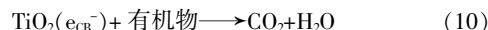
未改性 TiO₂ 光催化机理主要涉及 2 个步骤^[12]: (1) TiO₂ 吸收大于或等于其带隙能的光能后, 电子受到激发从 VB 价带跃迁到 CB 导带中, 从而产生电子-空穴对; (2) 受到电场力的作用, 一部分电子-空穴对迁移到 TiO₂ 表面参与氧化还原反应, 被捕获的电子和 O₂ 分子发生还原反应形成 O₂⁻, 被捕获的空穴与 OH⁻ 或 H₂O 发生氧化反应, 生成 [•]OH 和 H⁺; 另一部分电子-空穴对迅速在 TiO₂ 内部或表面重新复合并消耗多余的能量。染料敏化 TiO₂ 光催化是染料吸附在 TiO₂ 的表面并通过吸收可见光以达到激发态, 来自染料最高占据分子轨道(HOMO)上的电子转移到最低未占分子轨道(LUMO)上, 再转移到 TiO₂ 的 CB 导带中^[13]。将电子注入到 TiO₂ 的 CB 导带中会形成更高浓度的自由基, 从而进一步提高了 TiO₂ 的光催化效率, 其敏化机理方程如式(1)~(10)所示^[14]。与未改性 TiO₂ 光催化相比, 染料敏化扩大了 TiO₂ 激发波长范围, 提高了光催化反应效率^[15]。



有机物氧化



有机物还原



2 染料敏化剂的种类

对于 TiO₂ 光催化而言, 良好的敏化剂应满足以下几点要求: (1) 在太阳光谱的可见或近红外区域具有高吸收性; (2) 具有高稳定性; (3) 能够牢固地吸附在半导体材料表面; (4) 敏化剂的最低未占分子轨道(LUMO)能量必须与 TiO₂ 的导带边缘相匹配, 以最大程度地减少电子转移过程中的潜在能量损失; (5) 敏化剂的最高占据分子轨道(HOMO)必须低到足以接受来自空穴传导材料的电子。目前常用的染料敏化剂有 3 类, 分别为金属有机染料、合成有机染料以及天然染料。金属有机染料主要包括钌络合物、卟啉、酞菁等, 其催化活性高, 但寿命较短且价格昂贵^[16]; 合成有机染料有罗丹明 B(RhB)、玫瑰红(RB)、曙红 Y 和荧光素等, 其具有可见光吸收强的特点, 但光转换效率低, 化学稳定性较差^[17]。这 2 种类型的染料属于难降解物质, 在废水处理中很难通过常规的物理化学过程被降解^[18], 因此其并不是二氧化钛敏化剂的最佳选择。而从水果、果肉和饮料中提取的天然染料(如叶绿素、花青素、类胡萝卜素、类黄酮和单宁酸等)因具有价格低廉、环境无害、易于提取等优点^[19], 被认为是无机和有机染料的可行替代品, 具有较好的应用前景。

3 染料敏化剂的应用

3.1 金属有机染料的应用

金属有机染料如钌络合物、酞菁和卟啉之所以能够成为 TiO₂ 的有效敏化剂, 是由于钌络合物的金属和配体具有低电荷; 酞菁在可见光和红外光区具有光活性; 卟啉为大环分子, 具有较大的离域 π 电子系统, 在可见光范围内可强烈吸收光。虽然金属有机染料的催化活性高, 但是其以过渡金属为基础, 价格昂贵, 且合成过程复杂并会释放出有害化学副产品, 在大规模水处理中很少使用。

钌络合物是 d⁶ 过渡金属类染料, 其一般通过浸渍法敏化 TiO₂。R. A. ELSALAMONY 等^[20]使用浸渍法制备了 Ru 负载量为 0.2%~0.8% (质量分数) 的纳米结构 Ru/TiO₂, 其中 Ru 负载量为 0.2% 的 Ru/TiO₂ 催化剂在可见光下对 2-氯苯酚的去除率可达 50%。I. FATIMAH 等^[21]采用三(2,2'-联吡啶基)二氯钌络合

物对 TiO_2 柱状皂石进行光敏处理,并在可见光照射下用其催化降解水中溴酚蓝,结果表明,该光敏处理显著提高了 TiO_2 对溴酚蓝的光催化性能。温雅琼等^[22]采用 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3][(\text{4-Clph})_4\text{B}]_2$ 制备出染料敏化 $\text{TiO}_2/\text{石墨烯}$ 复合材料,并用其在 500 W 氙灯模拟太阳光照射下降解有机染料甲基橙,降解率达到 96.5%。可见,钌络合物能够将 TiO_2 的光活性范围从紫外光有效地扩展到可见光区域,且具有高效的光催化活性。

酞菁(Pcs)由于具有较高的热稳定性、光稳定性和在可见光区域的有效吸收,被视为是一种良好的光增感剂^[23]。在降解有机污染物领域,研究人员已通过物理吸附、共价键或静电作用在 TiO_2 表面成功修饰得到了各种酞菁衍生物,从而形成各类酞菁/ TiO_2 纳米复合材料。而用于光催化中的酞菁敏化剂多依赖于物理吸附,例如锌酞菁^[24]、铁酞菁^[25-26]、钴酞菁^[27]、亚酞菁^[28]等。与化学键合作用相比,物理吸附作用较弱,缺乏长期稳定性,敏化剂易于从 TiO_2 表面解吸。因此,可通过氨基^[29]、酰胺基^[30]、甲硅烷基^[31]等官能团以共价键连接酞菁和 TiO_2 纳米粒子,其中甲硅烷基是唯一能够保持共价键且不会解离的基团,通常优选为锚定敏化剂和 TiO_2 的基团。Guifen LU 等^[24]利用乙二氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)作为桥联连接体,成功构建了新型锌酞菁修饰的 TiO_2 纳米颗粒,合成了 ZnPc-GPTMS-TiO_2 。将其用于偶氮染料酸性黑 1(AB1)的光降解,结果表明,其具有优异的循环稳定性且可重复使用。

卟啉也是一类常用的金属有机染料,卟啉及其类似物包括无金属卟啉、金属卟啉和超分子卟啉在自然界中广泛存在。卟啉具有较大的光吸收系数,能够在可见光范围内产生强烈吸收。与酞菁类似,卟啉的激发态能量有利于电子注入到 TiO_2 的 CB 导带中,使得带有卟啉的 TiO_2 半导体产生较高的光催化活性。其中,金属卟啉作为一种有机半导体,能与 n 型 TiO_2 组成高效的 Z 型异质结复合光催化剂,这种 Z 型杂化物可以避免光生电荷载流子发生重组,并通过界面异质结提高光催化活性^[32]。目前,已有许多金属卟啉敏化 TiO_2 复合材料的报道。Zhonglu LI 等^[33]采用铜卟啉与 TiO_2 溶胶在溶剂热条件下一步合成铜卟啉-二氧化钛纳米杂化物,与单独的 TiO_2 和铜卟啉纳米颗粒相比,在金属卤化物灯照射下铜卟

啉-二氧化钛纳米杂化物能有效降解 4-NP。Cheng HUANG 等^[34]利用卟啉(HTPP)、卟啉锌(ZnHTPP)和卟啉锡(SnHTPP)修饰 TiO_2 纳米粒子,并用其在可见光照射下催化降解水中甲基橙。结果表明, SnHTPP 修饰的 TiO_2 纳米粒子对甲基橙的光催化活性最高,降解率可达 86%,这表明卟啉中的中心金属离子对卟啉的敏化效率有显著影响。J. MURCIA 等^[35]研究发现,以染料锌卟啉为敏化剂的 TiO_2 纳米管催化剂是光降解甲基橙的有效材料。李佩欣等^[36]则研究了锌卟啉/ TiO_2 复合光催化剂的光催化效率,结果表明,加入适量的锌卟啉可以提高 TiO_2 对甲基橙的降解率,而过多地掺入锌卟啉则会导致 TiO_2 表面被敏化剂覆盖,降低催化效率。

3.2 合成有机染料的应用

合成有机染料包括罗丹明 B、曙红 Y、玫瑰红等,其与 TiO_2 结合后均具有降解有机污染物的能力。合成有机染料虽具有成本低、可见光吸收强、氧化还原能力强等优点,但其较低的光转换效率和弱的化学稳定性限制了其广泛使用。Xue HAN 等^[37]先采用溶剂热法制备出 MIL-125(Ti)催化剂,然后将粉末状 MIL-125(Ti)放入罗丹明 B 水溶液中,在室温黑暗条件下连续混合 60 min,收集产物,经离心洗涤、干燥,得到罗丹明 B 敏化的 MIL-125(Ti)催化剂。研究表明,罗丹明 B 可以作为吸附质强吸附于 MIL-125(Ti)表面,还可以作为敏化剂提高 MIL-125(Ti)的光催化性能,罗丹明 B 敏化的 MIL-125(Ti)催化剂对甲基橙(MO)的光催化效率可达 90%。曙红 Y 敏化 TiO_2 大多是将染料溶液与 TiO_2 溶液直接混合^[38-40]。J. A. KHAN 等^[38]采用曙红浸渍 TiO_2 ,并深入研究了制备的曙红- TiO_2 光催化剂对氨基苯甲酸(PABA)的降解机理。研究表明,与未经敏化处理的 TiO_2 (带隙能 3.0 eV,比表面积 $15.01 \text{ m}^2/\text{g}$)相比,曙红- TiO_2 的带隙能显著减小,为 2.75 eV,比表面积增大,为 $18.91 \text{ m}^2/\text{g}$;添加 SO_3^{2-} 可以显著提高曙红- TiO_2 的光催化效率,其中 SO_4^{2-} 、 $\cdot\text{OH}$ 、 SO_3^- 是曙红- TiO_2 光催化降解 PABA 的主要基团,并观察到 PABA 的 4 种转化产物为氢醌、对氢醌、4-羟基苯甲酸和对硝基苯甲酸。罗丹明 B 和曙红 Y 是目前研究中最常使用的合成有机染料。Xili SHANG 等^[41]则选用商用染料 CI 颜料黄 154(PY)和 CI 颜料红 254(PR)敏化 TiO_2 光催化剂,并在可见光照射下考察了其对于甲基橙的

光催化性能。结果表明,在 195 min 内,染料 PY 和 PR 敏化的 TiO₂ 对甲基橙的光催化降解率分别为 89.2% 和 50.9%,敏化后的 TiO₂ 比纯 TiO₂ 具有更高的光催化活性。D. A. JENNYFER 等^[42]使用带有复合抛物线收集器的中试装置评估了甲基红敏化的 TiO₂ 在可见光驱动下对水中双氯酚酸的光催化降解效果,结果表明,降解率可高达 99.5%。

3.3 天然染料的应用

从水果、植物和饮料中提取的天然染料(如叶绿素、花青素、类胡萝卜素、类黄酮和单宁酸等)因具有成本低、易获得、原料供应丰富且无环境危害的优势,被认为是无机和有机染料的可行替代品。T. PHONGAMWONG 等^[43]首先采用初湿浸渍法制备了负载镁的 P25 催化剂(Mg/P25),再利用叶绿素和螺旋藻对 P25、Mg/P25 进行改性,并用其在可见光照射下催化降解水中罗丹明 B。结果表明,叶绿素和镁共同修饰的 P25 对罗丹明 B 的催化活性最高,罗丹明 B 降解率可达 85%。徐志兵等^[44]通过溶胶-凝胶和水热法制备了 Ag/TiO₂ 催化剂,再将 Ag/TiO₂ 催化剂在叶绿素提取液中浸泡 24 h,比较了敏化的 Ag/TiO₂ 催化剂在紫外光和可见光下对水中 Cr⁶⁺的光催化还原能力。结果表明,经紫外光照射 120 min 后,敏化的 Ag/TiO₂ 催化剂对 Cr⁶⁺的去除率为 93.1%,而未经敏化的 Ag/TiO₂ 催化剂对 Cr⁶⁺的去除率仅为 59.5%;可见光照射 150 min 后,敏化的 Ag/TiO₂ 催化剂对 Cr⁶⁺去除率达 100%。D. U. CARLOS 等^[45]从棕榈树果实的甲醇中提取花青素敏化 TiO₂,并用于水中亚甲基蓝的光催化降解。结果表明,在可见光照射下,经敏化处理的 TiO₂ 的光催化活性比未经敏化的 TiO₂ 提高了 26%。近些年,强烈黄色的荧光染料(姜黄素)也被认为可以提高半导体的光响应范围。Z. M. ABOU-GAMRA 等^[46-48]通过不同的方法使用姜黄素敏化 TiO₂,提高了 TiO₂ 的可见光区域光催化效率。除了叶绿素、花青素和姜黄素等染料,还有其他新型天然染料敏化 TiO₂ 的研究。Wanjie XIE 等^[49]从牛毛废料等纺织肥料中分离出天然黑色素(NM)颗粒,再采用一步法在 NM 表面合成 TiO₂ 纳米颗粒,制备了 NM/TiO₂ 杂化物。研究表明,其在可见光照射下具有显著的光催化活性,对甲基橙的降解率达 82%。史珺等^[50]研究发现,通过采用紫草、紫苏天然染料的碱性混合液敏化 TiO₂,可使 TiO₂ 在可见光区域的吸收

峰增强并发生红移,并提高了其对醋酸纤维薄膜的光催化降解效果。

4 总结

染料敏化技术已被证实是提高 TiO₂ 光催化效率的有效技术之一,现已开发了多种不同染料作为 TiO₂ 的敏化剂,研究较多的染料敏化剂为金属有机染料和合成有机染料,但这 2 种类型的染料均存在缺陷,故近些年有多篇关于以天然染料作为敏化剂以提高 TiO₂ 光催化性能的研究报道。尽管采用染料敏化 TiO₂ 可以显著提高 TiO₂ 的光催化性能,但实际应用中仍面临许多问题。如染料敏化 TiO₂ 的光催化效率主要取决于染料的性质和含量,而染料分子自身容易发生氧化还原反应而被降解、在光催化降解有机物过程中易析出等因素会导致产生敏化剂和 TiO₂ 光催化体系的稳定性差、敏化剂使用寿命较短等问题,使得染料敏化 TiO₂ 光催化降解有机污染物局限于基础研究阶段。因此,后续研究可对现有常用染料进行改造,从天然植物中提取更多符合敏化剂性能的染料,制备绿色、环保、低成本的染料敏化剂以及采用多种染料共敏化,进一步与太阳光谱相匹配等,开发出更多具有高效率 and 稳定性的新型敏化剂,促进染料敏化 TiO₂ 光催化剂的广泛应用。

参考文献

- [1] LOPES T, ANDRADE L, RIBEIRO H A, et al. Characterization of photoelectrochemical cells for water splitting by electrochemical impedancespectroscopy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(20): 11601-11608.
- [2] AMOUYAL E. Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1995, 38(1/2/3/4): 249-276.
- [3] DOU Hailong, LONG Dan, RAO Xi, et al. The photocatalytic degradation kinetics of gaseous formaldehyde flow using TiO₂ nanowires[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 4456-4465.
- [4] KRUTH A, PEGLOW S, ROCKSTROH N, et al. Enhancement of photocatalytic activity of dye sensitised anatase layers by application of a plasmapolymerized allylamine encapsulation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2014, 290: 31-37.
- [5] QIU Bocheng, XING Mingyang, ZHANG Jinlong. Mesoporous TiO₂ nano-crystals grown in situ on graphene aerogels for high photocatalysis and lithium-ion batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136: 5852-5855.
- [6] ASECOS Y J O, LOURENO V S, CARVALHO W A. Removal of phenol in seawater by heterogeneous photocatalysis using activated

- carbon materials modified with TiO_2 [J]. *Catalysis Today*, 2020, 5: 213–219.
- [7] CHEN Xiaoyun, KUO D H, LU Dongfang. Visible light response and superior dispersed S-doped TiO_2 nanoparticles synthesized via ionic liquid [J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(4): 1213–1220.
- [8] WANG Qi, QIN Zanan, CHEN Jie, et al. Green synthesis of nickel species in situ modified hollow microsphere TiO_2 with enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 364 (28): 1–8.
- [9] TAN Lichao, ZHANG Xiaofei, LIU Qi, et al. Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core-shell magnetic composites for highly efficient sorption of uranium(VI) [J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2015, 469: 279–286.
- [10] SHANG Xili, LI Bin, LI Changhai, et al. Preparation and enhanced visible light catalytic activity of TiO_2 sensitized with Benzimidazolone Yellow H3G [J]. *Dyes & Pigments*, 2013, 98(3): 358–366.
- [11] MONTRI A, THANATCHAPORN T, NARIT T, et al. Curcumin modified titanium dioxide nanotubes with enhanced visible light photocatalytic performance [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14: 1954–1967.
- [12] HE Xinghou, WANG Anzhi, WU Pian, et al. Photocatalytic degradation of microcystin-LR by modified TiO_2 photocatalysis: A review [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 743: 140–165.
- [13] NARAYAN M R. Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16: 208–215.
- [14] YOUSSEF Z, COLOMBEAU L, NURLYKYZ Y, et al. Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO_2 , ZnO , fullerene and graphene for water purification [J]. *Dyes & Pigments*, 2018, 159: 49–71.
- [15] MEIER H. Photosensitization of inorganic solids [J]. *Photochemistry & Photobiology*, 2008, 16(4): 219–241.
- [16] DOBRUCKI J W. Interaction of oxygen-sensitive luminescent probes $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ with animal and plant cells in vitro: Mechanism of phototoxicity and conditions for non-invasive oxygen measurements [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology*, 2001, 65(2/3): 136–144.
- [17] AFZAL S, DAOUD W A, LANGFORD S J. Photostable self-cleaning cotton by a copper(II) porphyrin/ TiO_2 visible-light photocatalytic system [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(11): 4753–4759.
- [18] YAGUB M T, SEN T K, AFROZE S, et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review [J]. *Advance in Colloid and Interface Science*, 2014, 209: 172–184.
- [19] YANG Haiyan, JIANG Liang, LI Yizhou, et al. Highly efficient red cabbage anthocyanin inserted TiO_2 aerogel nanocomposites for photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(11): 937.
- [20] ELSALAMONY R A, MAHMOUD S A. Preparation of nanostructured ruthenium doped titania for the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under visible light [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10(2): 194–205.
- [21] FATIMAH I, NURILLAH I R, SAHRONI I, et al. TiO_2 -pillared saponite and photosensitization using a ruthenium complex for photocatalytic enhancement of the photodegradation of bromophenol blue [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 183: 105302.
- [22] 温雅琼, 李作鹏, 王玉珍, 等. $[\text{Ru}(\text{dpp})_3][(\text{4-Clph})_4\text{B}]_2$ 敏化 TiO_2 /石墨烯复合材料的制备及其光催化性能 [J]. *山西大同大学学报: 自然科学版*, 2015, 31(5): 34–37.
- [23] VALLEJO W, DIAZ-URIBE C, CANTILLO L. Methylene blue photocatalytic degradation under visible irradiation on TiO_2 thin films sensitized with Cu and Zn tetracarboxy-phthalocyanines [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2015, 299: 80–86.
- [24] LU Guifen, LIU Xudong, ZHAO Luyang, et al. Synergistic photocatalytic performance of chemically modified amino phthalocyanine-GPTMS/ TiO_2 for the degradation of Acid Black 1 [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 113: 795–801.
- [25] 杨晓超, 韦凤喜, 刘蓉. 磁性氧化石墨烯染料敏化复合物制备及其催化性能研究 [J]. *化学与黏合*, 2017, 39(5): 328–334.
- [26] 尤会敏, 赵彦英. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-八羧基酞菁铁敏化 TiO_2 的合成及光催化性能研究 [J]. *浙江理工大学学报: 自然科学版*, 2016, 35(5): 781–787.
- [27] PRIYANKA K P, SANKARARAMAN S, BALAKRISHNA K M, et al. Enhanced visible light photocatalysis using TiO_2 /phthalocyanine nanocomposites for the degradation of selected industrial dyes [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 720: 541–549.
- [28] 崔国意, 李卓, 王晨. 酞菁/二氧化钛纳米复合材料的制备及其光催化性能 [J]. *西北大学学报: 自然科学版*, 2018, 48(2): 219–225.
- [29] 徐延明, 赵明, 李坚. 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.
- [30] WANG Huigang, ZHOU Dongmei, WU Zhangzhu, et al. The visible light degradation activity and the photocatalytic mechanism of tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin sensitized TiO_2 [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 57: 311–319.
- [31] WECHSLER D, FERNANDEZ C C, HANS-PETER S, et al. Covalent anchoring and interfacial reactions of adsorbed porphyrins on rutile TiO_2 (110) [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(8): 4480–4487.
- [32] LOW J, YU J, JARONIEC M, et al. Heterojunction photocatalysts [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 160–169.
- [33] LI Zhonglu, WANG Chen, SU Zhenping, et al. New porphyrin/Cu(II) porphyrin- TiO_2 nanohybrids for improved photocatalytic oxidation and reduction activities [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 252: 123–128.
- [34] HUANG Cheng, LV Ying, ZHOU Qin, et al. Visible photocatalytic activity and photoelectrochemical behavior of TiO_2 nanoparticles modified with metal porphyrins containing hydroxyl group [J]. *Ce-*

- ramics International, 2014, 40(5): 7093-7098.
- [35] MURCIA J, AVILA-MARTINEZ E G, ROJAS H, et al. Powder and nanotubes titania modified by dye sensitization as photocatalysts for the organic pollutant elimination[J]. Nanomaterials, 2019, 9(4): 517-528.
- [36] 李佩欣, 冯铭扬, 吴彩平. 基于电子顺磁共振的锌卟啉敏化 TiO₂ 光催化性机理的研究[J]. 物理学报, 2015(13): 375-379.
- [37] HAN Xue, YANG Xiaobin, LIU Guangbo, et al. Boosting visible light photocatalytic activity via impregnation-induced RhB-sensitized MIL-125(Ti)[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 143: 90-99.
- [38] KHAN J A, SAYED M, SHAH N, et al. Synthesis of eosin modified TiO₂ film with co-exposed {001} and {101} facets for photocatalytic degradation of para-aminobenzoic acid and solar H₂ production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 265: 118557.
- [39] 徐俊英, 李越湘, 彭绍琴. 伊红 Y 敏化 Pt 负载 (001) 晶面占优 TiO₂ 纳米片可见光催化制氢的研究[J]. 功能材料, 2016, 47(1): 1066-1071.
- [40] 杜雪岩, 王峭, 续京, 曙红, 叶绿素铜三钠共敏化 TiO₂ 纳米颗粒的光催化性能[J]. 材料导报, 2014, 28(1): 46-50.
- [41] SHANG Xili, LI Bin, ZHANG Tianyong, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange with commercial organic pigment sensitized TiO₂[J]. Procedia Environmental Science, 2013, 18: 478-485.
- [42] JENNYFER D A, AUGUSTO A S, MUESE M, et al. Analysis of two dye-sensitized methods for improving the sunlight absorption of TiO₂ using CPC photoreactor at pilot scale[J]. Material Science in Semiconductor Processing, 2019, 103: 640-651.
- [43] PHONGAMWONG T, DONPHAI W, PRASITCHOKE P, et al. Novel visible-light-sensitized Chl-Mg/P25 catalysts for photocatalytic degradation of rhodamine B[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 207: 326-334.
- [44] 徐志兵, 严家平, 钮志远. 光敏化 Ag/TiO₂ 催化剂的制备及其催化性能[J]. 石油化工, 2013, 42(3): 330-333.
- [45] CARLOS D U, WILLIAM V, ROMERO E, et al. TiO₂ thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT study[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2020, 24(5): 407-416.
- [46] ABOU-GAMRA Z M, AHMED M A. Synthesis of mesoporous TiO₂-curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology, 2016, 160: 134-141.
- [47] MONTRI A, THANATCHAPORN T, NARIT T, et al. Curcumin modified titanium dioxide nanotubes with enhanced visible light photocatalytic performance[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, 14: 1954-1967.
- [48] GOULART S, NIEVES L J J, BERNARDIN A M, et al. Sensitization of TiO₂ nanoparticles with natural dyes extracts for photocatalysis activity under visible light[J]. Dyes and Pigments, 2020, 182: 654-662.
- [49] XIE Wanjie, PAKDEL E, LIANG Yujia, et al. Natural melanin/TiO₂ hybrids for simultaneous removal of dyes and heavy metal ions under visible light[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 389: 292-308.
- [50] 史珺, 吴扬, 缪建文. 天然染料混合二氧化钛光降解醋酸纤维的研究[J]. 南通大学学报: 自然科学版, 2018, 17(2): 18-22.
- [作者简介] 汤晓蕾(1996—), 硕士研究生. E-mail: 1113101507@qq.com. 通讯作者: 董延茂, 教授. E-mail: 2547866497@qq.com.
- [收稿日期] 2021-06-22(修改稿)
-
- (上接第 7 页)
- [47] CHEN Weiwei, LIU Jinrong. The possibility and applicability of coagulation-MBR hybrid system in reclamation of dairy wastewater[J]. Desalination, 2012, 285: 226-231.
- [48] 梁止水, 张倩, 韦静, 等. 玄武岩纤维填料生物接触氧化法提升食品废水处理的效果评价; 以日本 Mizkan Holdings 美浓加茂工厂为例[J]. 环境工程, 2019, 37(9): 8-12.
- [49] 徐晶, 张瑞玲, 黄春鹏, 等. 二级接触氧化工艺对饮料厂废水中重金属去除[J]. 食品工业, 2018, 39(3): 84-87.
- [50] 田雪莲, 胡堃, 郭勇, 等. 内循环好氧生物流化床处理糖业废水试验研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(1): 33-36.
- [51] ABDULGADER M, YU Q J, ZINATIZADEH A A, et al. Performance and kinetics analysis of an aerobic sequencing batch flexible fibre biofilm reactor for milk processing wastewater treatment[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 255: 109793.
- [52] 郑海领. 高盐榨菜废水物化生化处理技术研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [53] GHIMPUSAN M, NECHIFOR G, NECHIFOR A, et al. Case studies on the physical-chemical parameters' variation during three different purification approaches destined to treat wastewaters from food industry[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 203: 811-816.
- [54] LI Chang, LI Xiong, QIN Lei, et al. Membrane photo-bioreactor coupled with heterogeneous Fenton fluidized bed for high salinity wastewater treatment: Pollutant removal, photosynthetic bacteria harvest and membrane anti-fouling analysis[J]. Science of The Total Environment, 2019, 696: 133953.
- [作者简介] 邓永飞(1997—), 硕士研究生. 电话: 17736905361, E-mail: dengyongfei2019@163.com. 通讯作者: 陆登俊, 博士, 副教授. 电话: 15578064828, E-mail: dj6688@126.com.
- [收稿日期] 2021-06-29(修改稿)