

钛酸盐/活性炭吸附协同光催化去除水中 4-氯酚

刘 月¹, 钱天伟¹, 刘晓娜¹, 冀豪栋^{2,3}, 李 璠^{2,3}, 刘 文^{2,3}

(1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024;

2. 北京大学环境科学与工程学院, 水沙教育部重点实验室, 北京 100871;

3. 北京大学国家环境保护河流全物质通量重点实验室, 北京 100871)

[摘要] 通过一步水热法制备了一种钛酸盐/活性炭复合材料(TAC), 可高效吸附水中污染物实现预富集, 进而在紫外光下光催化降解污染物。研究显示, TAC 可在 5 min 内吸附 86.9% 的 4-氯酚(4-CP), 具有比活性炭更快的吸附速率和更大的吸附量, 得益于微碳改性钛酸盐后对 4-CP 的毛细管凝聚作用。TAC 可在 4 h 内光催化降解 95.6% 预富集的 4-CP, 实现 85.8% 的脱氯率。TAC 光催化性能显著提升的机理在于其中的活性炭和微碳组分可高效传导光激发生成的光生电子, 由此抑制光生载流子复合。猝灭实验与自由基鉴定证实羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是主要活性物种, 并通过福井指数理论计算结合中间产物鉴定, 确定了 4-CP 的降解路径主要为 $\cdot\text{OH}$ 取代所导致的 C—Cl 键断裂及 $\cdot\text{OH}$ 加成。

[关键词] 钛酸盐; 活性炭; 预富集; 光催化降解

[中图分类号] X52 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)02-0067-08

Synergy of adsorption and photocatalysis for 4-chlorophenol removal using titanate/activated carbon

LIU Yue¹, QIAN Tianwei¹, LIU Xiaona¹, JI Haodong^{2,3}, LI Fan^{2,3}, LIU Wen^{2,3}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 3. State Environmental Protection Key Laboratory of All Material Fluxes in River Ecosystems, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Titanate/activated carbon composite (TAC) was synthesized through a one-step hydrothermal treatment method, which could efficiently pre-concentrate the target organic pollutant through adsorption in water, and then degraded through photocatalysis under UV light. Results showed that TAC achieved 86.9% of 4-chlorophenol (4-CP) adsorption within 5 min, demonstrating that TAC had faster adsorption kinetic rate and larger adsorption capacity compared with original activated carbon. Moreover, TAC could degrade 95.6% of pre-concentrated 4-CP within 4 h through photocatalysis and achieved 85.8% of dechlorination rate. The mechanism enhanced photocatalytic activity of TAC was attributed to the activated carbon and micro-carbon components, which could efficiently transfer the photo-excited electron, thus inhibiting the recombination of photo-generated charge carrier. Hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) were proved to be the main reactive species in this reaction system via radical quenching test and radical identification. Meanwhile, the degradation pathway of 4-CP was also confirmed through theoretical calculation on Fukui index and intermediates analysis, which proceeded as C—Cl cleavage after $\cdot\text{OH}$ substitution and $\cdot\text{OH}$ addition.

Key words: titanate; activated carbon; pre-concentration; photocatalytic degradation

[基金项目] 国家重点研发计划青年科学家项目(2021YFA1202500); 国家自然科学基金(21906001); 北京市科技新星计划(Z191100001119054); 中国博士后科学基金资助项目(2021M700213)

氯酚类物质(CPs)是工业废水中最常见的持久性有机污染物之一,主要来源包括工业制革与防腐剂、杀虫剂、防污剂的合成等。CPs由于其稳定的分子结构和C—Cl键的存在,具有较强的环境持久性、毒性、致癌性,故而对生态系统和人类健康造成不可忽视的潜在风险^[1-2]。当前,使用活性炭(AC)、树脂等的吸附技术与臭氧技术^[3]、Fenton技术、光催化技术^[4]为代表的高级氧化技术被视为可高效去除工业废水中CPs的主要技术手段^[5]。但是,上述技术在实际应用中均存在明显的技术瓶颈:如活性炭虽可高效快速吸附去除CPs,但只是污染物的相转移,并未涉及降解脱毒反应,且存在二次污染的风险^[6];又如Fenton技术应用条件较苛刻,且需投加大量药剂,药剂的存放与使用成本都制约了该技术的应用^[5]。近年来,光催化去除水中有机污染物的技术因其绿色清洁的应用过程与低能耗特性而备受青睐^[7-8]。钛基材料,包括TiO₂和钛酸盐材料,已广泛用于光催化降解有机污染物^[9]。其中,TiO₂对紫外光谱具有良好的光电响应,成本低、毒性小、稳定性好,是应用最为成熟的光催化材料^[10]。钛酸盐材料具有结构和形貌可控、光电转化率高、纳米限域效应明显、水稳定性和沉降性能好等性质,因此钛酸盐光催化材料具有高潜力的应用优势^[11-12]。

典型的光催化反应中,光催化材料(如TiO₂)受光辐射激发后,产生光生电子,并从材料的价带(VB)跃迁至导带(CB),实现载流子分离,产生光生电子-空穴对(e⁻-h⁺)。光生空穴会进一步氧化水或氢氧根离子(OH⁻),产生羟基自由基(·OH);光生电子则被水中溶解氧捕获,生成超氧自由基(O₂⁻)。但由于催化剂材料表面载流子转移速率有限,光生电子-空穴对可能快速复合,无法进一步生成活性物种攻击有机污染物,限制了催化剂效率的提升。其次,光催化技术实际应用难点体现为:(1)水中的CPs质量浓度较低(主要为μg/L~mg/L级别)^[13],光催化生成的活性物种与污染物接触的效率低,大量活性物种直接猝灭导致整体去除效率降低;(2)为达到较高的污染物去除率,光催化反应的水力停留时间不宜过短,故而反应器尺寸较大,成本增加;(3)反应器体积增大后光线透入难,能耗显著增加;(4)常见的流动床反应器中催化剂分离难,不宜进行较大规模水处理应用,且废水处理成本高^[14]。

为应对上述技术难题,本研究提出了一种吸附预富集协同光催化降解策略,用于去除工业废水中的CPs。具体而言,使用廉价的工业级P25(TiO₂)与商用活性炭为原材料,通过一步水热法制备了一种由钛酸盐纳米材料和活性炭构成的复合材料(TAC)。与TiO₂相比,钛酸盐材料具有更大的比表面积和更好的离子交换性能,兼具优异的光电响应效率^[15],更加适用于复杂组分的工业废水处理。TAC材料在使用时,首先通过活性炭/碳纳米颗粒的π-π作用与疏水作用吸附废水中的CPs^[9],待水中CPs被快速富集在固相材料后,通过重力作用使材料沉淀,实现固液相的分离。排放已处理过的工业废水,将富集了CPs的TAC材料转移至光催化反应单元,光催化降解CPs的同时,实现材料高效再生。使用预富集耦合光催化降解策略,兼顾了吸附技术的高效特点与光催化技术的环境友好特点,同时规避了2类技术的短板,表现为:(1)TAC材料吸附后的CPs可通过光催化降解,实现污染物高效降解与脱毒,减小二次污染风险;(2)TAC复合材料较钛酸盐材料光吸收能力增强,可生成更多的光生电子-空穴对,同时增强材料表面载流子转移速率,有效抑制光生电子-空穴对的复合,进而产生大量活性物种攻击污染物分子;(3)在处理大量含较低浓度污染物的工业废水时,无需使用大尺寸的光催化反应器,有效解决了光透射率低与催化剂分离难等问题。为验证上述策略的可行性,本研究对TAC材料的形貌、晶型、能带等进行了表征,选用4-氯酚(4-CP)作为CPs的代表污染物进行模拟去除实验,并利用质谱分析结合化学计算的手段探究了4-CP的降解机理。

1 实验方法

1.1 材料与试剂

实验中用于合成催化剂TAC的P25与活性炭均为商用级材料,使用前未做进一步纯化,其他化学品均为分析纯或以上。实验所用的P25为纳米级P25,由80%的锐钛矿与20%的金红石构成,购自Degussa(Evonik,德国)。活性炭(AC)由Calgon Carbon Corporation(Pittsburgh,美国)提供,型号为Filtrosob-400®型颗粒活性炭。4-氯酚与5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)自旋捕集剂购自Sigma-

Aldrich(St. Louis, MO, 美国), 氢氧化钠、高氯酸、碘化钾、异丙醇(IPA)、对苯醌(BQ)等其他试剂购置于国药控股有限公司(中国上海)。

1.2 材料合成方法

TAC是在合成钛酸盐纳米材料的基础上,采用一步水热法制备。称取2.4 g AC和1.2 g P25,混合投加入66.7 mL的10 mol/L NaOH溶液中。快速搅拌12 h后,将混合液体转移至配有不锈钢外壳的聚四氟乙烯反应器中进行水热反应,反应时长为72 h,反应温度为130 °C。待水热反应完成后,所得的黑色沉淀物即为TAC材料,然后用去离子水清洗材料直到pH达到中性,之后在80 °C下烘干24 h。此外,在不添加AC的条件下,采用相同的方法制备了钛酸盐纳米材料(TS)。

1.3 材料表征

使用场发射扫描电镜(FESEM)表征TAC材料的表面形貌,仪器型号为FEI Nova Nano SEM 450(美国),工作电压为5 kV。使用Dmax-2400型(理学,日本)X射线衍射仪(XRD)对光催化剂的晶型结构进行表征。使用UV-3600 Plus(岛津,日本)获取材料的紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS),使用光谱纯的BaSO₄作为标准参比。

1.4 吸附动力学与等温线实验

4-CP吸附实验在棕色避光玻璃瓶(40 mL)中进行。吸附动力学实验中,首先配制质量浓度为8 mg/L的4-CP溶液,25 °C下,使用高氯酸或氢氧化钠调节pH至7.0±0.3后,加入0.5 g/L的TAC材料开始吸附反应,在预定时间连续取样4 h。取样后样品立即经0.22 μm的尼龙膜过滤,测定滤出液中4-CP的浓度。吸附等温线实验中,TAC材料投加质量浓度为0.2 g/L,污染物初始质量浓度范围为2~100 mg/L,反应温度为25 °C,pH为7.0±0.3,反应4 h后达到吸附平衡,测定吸附平衡时4-CP的浓度。

1.5 光催化降解实验

将1.4章节中吸附动力学实验中预富集4-CP的TAC材料分离后转移至Rayonet®紫外光催化反应器(Branford, 美国)中,光波长为254 nm,光强为21 mW/cm²,按1 g TAC:10 mL去离子水的比例进行固液混合,待光催化反应至预定时间,采集液相样品于离子色谱(ICS-1100,戴安,美国)中分析Cl⁻浓度以衡量光催化脱氯效率。收集所有材料进行固相高温

甲醇萃取,以衡量固相上剩余的4-CP的量。固相高温甲醇萃取方法中,温度为70 °C,萃取时长为4 h,该方法的4-CP回收率大于93%^[9]。

通过猝灭实验间接研究不同活性物种在光催化反应中的贡献,分别以异丙醇(IPA)、碘化钾(KI)和对苯醌(BQ)猝灭反应体系中的·OH、光生空穴(h⁺)和O₂^{·-}。使用电子自旋共振(ESR)技术检测自由基的生成,实验在配有高灵敏度垂直模腔的布鲁克EMXplus(德国)仪器上进行,使用的自由基捕获剂为DMPO。

1.6 分析方法与降解产物分析鉴定

采用高效液相色谱(HPLC, Agilent 1260, 美国)测定溶液中4-CP的浓度,分析柱型号为Agilent XDB-C18(2.1 mm×100 mm, 3.5 μm),检测温度为30 °C,紫外检测器波长设定为276 nm。流动相组成为体积分数60%的甲醇(液相色谱级)和40%的去离子水(含0.2%甲酸),流速为0.5 mL/min。同时,使用高效液相色谱串联三重四级杆质谱(Dionex Ultimate 3000 Series, 赛默飞, 美国)对4-CP光催化降解的中间产物进行鉴定^[16]。

1.7 理论计算

本研究使用Gaussian 16 C.01软件进行基于密度泛函理论(DFT)的福井(Fukui)指数计算,以探究关键活性物种(自由基)对4-CP分子的反应选择性,解析4-CP分子受特定自由基攻击的反应活性位点,该数据和方法来源于北京大学有机物反应活性位点数据库(PKU-REOD)。DFT计算使用B3LYP杂化泛函结合6-31G*基组对4-CP的几何结构进行优化。亲电Fukui指数(*f*⁻)被用于预测4-CP分子反应的活性位点,同时计算4-CP分子的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未被占据分子轨道(LUMO)分布。

2 结果与讨论

2.1 形貌与晶型表征

TAC材料的SEM、XRD及紫外-可见漫反射光谱见图1。

图1(a)、(b)为TAC材料的SEM,表面平坦、光滑的组分为载体AC。图1(b)高分辨的SEM显示合成的钛酸盐材料呈管状,且相互交织形成了网络结构,覆盖在载体AC表面。

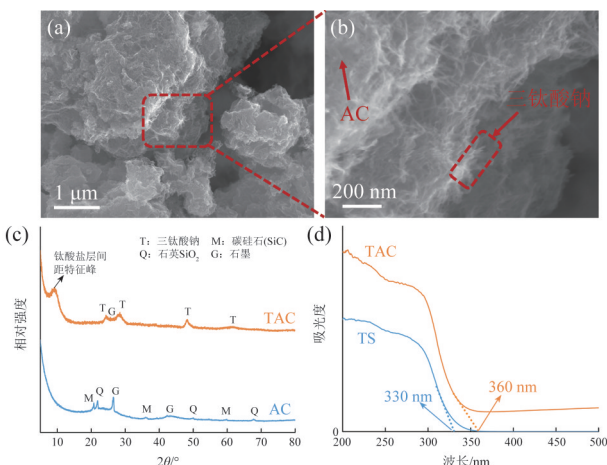


图1 TAC的SEM图(a)~(b);XRD图(c);紫外-可见漫反射光谱(d)

Fig. 1 SEM images(a)~(b),XRD pattern(c) and UV-vis DRS spectra(d) of TAC

图1(c)显示的XRD谱图中,AC在 25.8° 与 42.6° 处存在2个特征峰,分别对应石墨的(002)与(100)晶面^[9]。此外,还可在AC中观测到分属于碳硅石(SiC)与石英(SiO_2)的特征峰,其来源于商用AC的含硅杂质。而在TAC的XRD谱图中, 9.2° 、 24.2° 、 28.0° 、 48.0° 与 61.3° 都属于钛酸盐的特征峰,且符合三钛酸钠的晶型^[9]。因此,本研究中合成的钛酸盐材料化学式为 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (三钛酸钠, x 取决于材料中残余钠的含量),由三联的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共顶点相连构成材料的层状骨架, Na^+ 与 H^+ 填充于层间。此外, 9.2° 处的特征峰为三钛酸钠的(200)晶面,代表了TS的层间距。 25.7° 处的微小特征峰属于AC中石墨的(002)晶面。SEM和XRD表征结构都表明了TAC中的AC与钛酸盐两相形成了复合结构。

图1(d)为TAC与TS的紫外-可见漫反射光谱,表明TAC具有更好的光吸收和利用率,具体讨论见2.3章节。

2.2 TAC材料对4-CP的吸附性能评价

不同材料对4-CP的吸附效果见图2。

先前报道和本研究皆表明纯钛酸盐材料TS对4-CP几乎没有吸附,见图2(a)^[7,15],原因为:(1)钛酸盐为无机骨架构成,不能通过疏水作用或 $\pi-\pi$ 作用捕集有机物;(2)钛酸盐在该实验条件下表面带负电(等电点约为2.6)^[9],不能通过离子交换和静电吸引作用吸附分子型有机物4-CP。因此,本实验中仅对比复合新材料TAC较原始AC的吸附性能提升。如

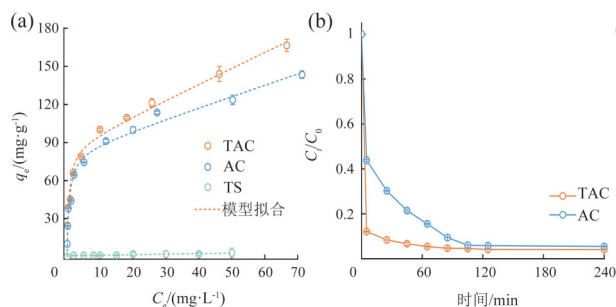


图2 不同材料对4-CP的吸附性能

Fig. 2 Adsorption properties of 4-CP by various materials

图2(b)所示,相比于原始AC,TAC对4-CP表现出更快的吸附动力学,且吸附过程主要发生在初始极短的时间内,5 min时实现了86.9%的4-CP吸附,且在90 min内达到吸附平衡,去除率为97.2%。相比之下,AC对4-CP的吸附在5 min时仅为56.0%。

进一步引入准一级和准二级反应动力学方程来描述吸附动力学过程^[9],见公式(1)、(2)。

$$\text{准一级吸附动力学方程: } q_t = q_e - q_e \exp(-k_1 t) \quad (1)$$

$$\text{准二级吸附动力学方程: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中: q_t —— t 时刻4-CP的吸附量,mg/g;

t ——吸附时间,min;

q_e ——吸附平衡后4-CP的吸附量,mg/g;

k_1 ——准一级反应动力学速率常数, min^{-1} ;

k_2 ——准二级反应动力学速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

不同材料对4-CP的吸附动力学拟合参数见表1。

表1 不同材料对4-CP的吸附动力学拟合参数

Table 1 Model fitting parameters of 4-CP adsorption kinetics by different materials

材料	准一级动力学		准二级动力学	
	k_1/min^{-1}	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
TAC	0.128	0.924	0.033 1	0.992
AC	0.063	0.938	0.014 9	0.989

由表1可知,准二级动力学方程可精确描述4-CP在AC和TAC上的吸附过程($R^2 > 0.98$),表明材料对4-CP的吸附速率受化学吸附机理的控制。

图2(a)中显示了不同材料对4-CP的等温吸附实验结果,引入Langmuir、Freundlich和双位点(Dual-mode)3个吸附模型对结果进行分析^[9],分别见公式(3)~(5)。

Langmuir模型: $q_e=Q_{\max}bC_e/(1+bC_e)$ (3)

Freundlich模型: $q_e=K_F C_e^{1/n}$ (4)

双位点模型: $q_e=Q_{\max}bC_e/(1+bC_e)+K_dC_e$ (5)

不同材料对4-CP的吸附等温线拟合参数见表2。

表2 不同材料对4-CP的吸附等温线拟合参数

Table 2 Model fitting parameters of 4-CP adsorption isotherms by different materials

材料	Langmuir 模型			Freundlich 模型			双位点模型			
	$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{mg}^{-1/n})$	$1/n$	R^2	$K_d/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2
TAC	144.77	0.38	0.854	51.66	0.27	0.944	1.24	87.02	1.89	0.982
AC	124.89	0.43	0.865	47.42	0.25	0.951	0.94	83.16	1.54	0.974

如表2所示,双位点等温吸附模型能很好地描述4-CP在AC和TAC上的吸附结果($R^2>0.97$),表明4-CP在材料上的吸附存在2种不同的作用机理,或材料上存在2种性质不同的吸附位点。对于TAC而言,其中一种位点为AC骨架,对4-CP的吸附机制为疏水分配作用和 $\pi-\pi$ 相互作用,以公式(5)中的“ K_dC_e ”一项可以衡量;另一种位点为碳修饰的钛酸盐纳米管对4-CP的毛细管凝聚作用^[7,9],这种作用为单分子层化学吸附,以公式(5)中的“ $Q_{\max}bC_e/(1+bC_e)$ ”一项表示。相比于AC,TAC等温吸附方程拟合后的分配系数 K_d (1.24 L/g)和 $Q_{\max}$ (87.02 mg/g)都较高,表明复合材料的吸附性能比原始AC优异。TAC吸附性能增强的主要原因在于微碳改性后所引发的毛细管凝聚作用。具体而言,复合材料在水热合成过程中,AC上部分微小的碳颗粒会由于强碱(10 mol/L NaOH)和高温(130 ℃)的作用剥离,该部分微碳会在三钛酸盐卷曲成管的过程中附着于钛酸盐纳米管的管壁外侧及端口处,实现纳米管改性。因此,微碳改性的钛酸盐纳米管不仅可以通过含碳外壁捕集4-CP,还可通过毛细管凝聚作用实现有机物(4-CP)向管内的分配吸附^[7,9]。TAC光催化降解废水的工艺装置及微碳改性钛酸盐纳米管结构及吸附4-CP的机理见图3。

2.3 TAC对4-CP的光催化降解及活性物种鉴定

TAC不仅表现出对4-CP的高效吸附性能,其应用优势还表现在吸附预富集后对污染物的高效光催化降解性能,这是原始AC所不具备的。图4显示了2种材料在紫外光辐照下,对预先吸附富集在材料上的4-CP的降解动力学。以一级反应动力学方程来描述该降解过程,见公式(6)。

$\ln(M_i/M_0)=-k_1t$ (6)

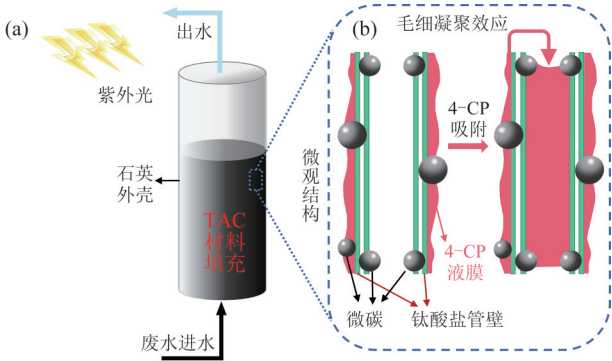


图3 TAC光催化降解废水的工艺装置示意(a);微碳改性钛酸盐纳米管结构及吸附4-CP的机理(b)
Fig. 3 Schematic on process of TAC used for photocatalytic degradation of wastewater(a), mechanism on structure of micro-carbon modified titanate nanotubes and adsorption of 4-CP(b)

式中: M_0 、 M_t ——分别为初始和光催化反应 t 时刻材料上留存的4-CP的质量,mg;
 t ——光催化反应时间,h。

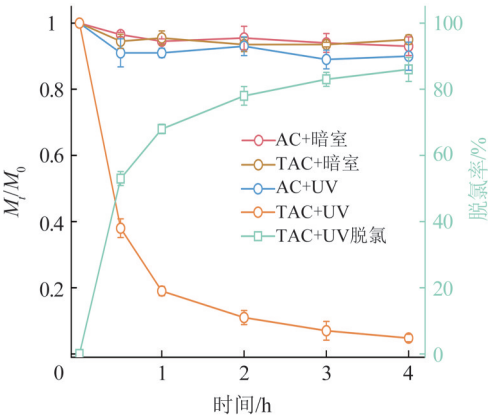


图4 不同材料对预吸附的4-CP光催化降解动力学
Fig. 4 Photocatalytic degradation kinetics of 4-CP by various materials after pre-adsorption

由图4可知,无紫外光辐照时,材料上所吸附的

4-CP不发生降解,且甲醇加热萃取操作可对吸附在材料上的4-CP实现>93%的回收率。AC在紫外光下,对4-CP几乎没有降解(<7%),但TAC对4-CP表现出优异的光催化降解性能,4 h时的降解率高达95.6%,且一级反应动力学常数 k_1 为 0.854 h^{-1} 。由此可见,TAC表现出优异的光催化性能,是AC(碳原子组成的导体)不具有的。图1(d)呈现了半导体材料钛酸盐和TAC的紫外-可见漫反射光谱,TAC的光吸收边界为360 nm,经K-M变换^[17]计算所得的间隙带为3.44 eV;而纯钛酸盐纳米管的光吸收边界为330 nm,间隙带为3.76 eV。相比于钛酸盐材料,TAC的光吸收边界向长波方向扩展,且具有更窄的间带宽,这都有益于光催化性能的提升。

另外,紫外光辐照下,钛酸盐半导体(TS)上受光激发产生光生电子(即导带, e_{Ti}^-),剩余的材料部分为空穴(即价带, h_{Ti}^+)[方程式(1)]。由于TAC上良好导体AC碳骨架和微碳(MC)的存在,光生电子会被及时导离TS的导带,且传递予电子受体 O_2 ,进而被捕获生成活性物种(如 $\text{O}_2^{\cdot-}$)[方程式(2)、(3)]。因此,改性后TAC中AC和微碳的存在可有效抑制光生电子和空穴的复合,使得空穴可以高效氧化水分子或 OH^- 以产生 $\cdot\text{OH}$ [方程式(5)、(6)],进而实现有机物的高效降解,甚至矿化产 CO_2 和脱氯[方程式(7)]。

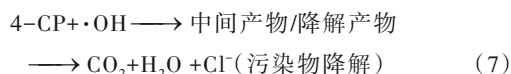
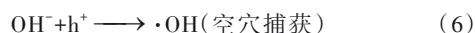
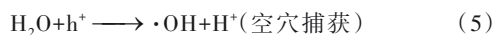
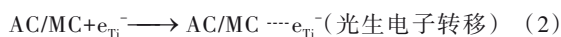
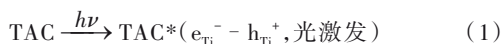


表3为不同材料光催化降解4-CP的性能对比。

如表3所示,相比于其他针对4-CP开发的光催化材料,本研究开发的TAC表现出更优异的光催化性能(更高的污染物去除率或更高的降解速率常数),证实了该材料在实际工程应用的潜在价值。此外,纳米钛酸盐负载于颗粒活性炭上,可解决纳米光催化剂实际使用的问题,TAC可组装填充于图3(a)所示的光催化固定床内,由此经上向流过含污染物

表3 不同材料光催化降解4-CP性能对比

Table 3 Comparison of 4-CP photocatalytic degradation by various materials

材料名称	投加剂质量浓度/(g·L ⁻¹)	反应时间/h	去除率/%	降解速率常数/h ⁻¹
本研究 TAC	0.5	4	95.6	0.854
石墨烯/TNS ^[1]	0.2	2	99.2	1.2
Ag/TiO ₂ ^[18]	5.0	2	98.2	N/A
CdSe/TiO ₂ ^[19]	1.2	3	90	0.810
Nb ₂ O ₅ /石墨烯 ^[20]	1.0	5	94	0.542
P-TiO ₂ ^[21]	12.5	4.5	88	0.450
Cr-TiO ₂ ^[22]	N/A	6.5	90.7	N/A
g-C ₃ N ₄ /Ag ₃ PO ₄ ^[23]	1.0	3	96.5	1.08
ZnWO ₄ ^[24]	0.5	3	99.8	N/A
ZnFe ₂ O ₄ ^[25]	1.0	6	100	0.429

注:N/A指文献未报道,参数不适用

的污水,通过“吸附预富集+光催化降解”策略在工程上实现材料的有效使用和高效污水净化。

为了进一步验证该光催化体系中自由基的生成及对4-CP的降解贡献,首先进行了活性物种猝灭贡献实验。如图5(a)所示,分别加入异丙醇(IPA)、碘化钾(KI)、对苯醌(BQ)后,4-CP的降解脱氯被抑制,脱氯率由初始的85.8%分别降低至31.5%、36.2%、81.2%。由此证明空穴和 $\cdot\text{OH}$ 为该体系中的主要活性物种,其中空穴介导产生了 $\cdot\text{OH}$ [方程式(5)、(6)]。图5(b)中的ESR表征显示受光辐照后,可明显监测到DMPO— $\cdot\text{OH}$ 的四重特征峰(峰展宽50 G,峰强度比为1:2:2:1),进一步表明了光催化体系中产生的主要活性物种为 $\cdot\text{OH}$ 。此外,自由基猝灭实验和ESR鉴定分析都证实几乎没有 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成,因此也不能在导带上通过自由基链式反应生成 H_2O_2 [方程式(4)]。

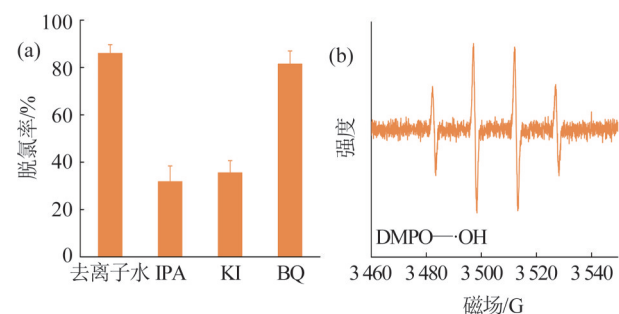


图5 猝灭剂对TAC光催化降解4-CP脱氯的影响(a); ESR自由基检测谱图(b)

Fig. 5 Effects of scavengers on photocatalytic dechlorination of 4-CP by TAC (a), ESR spectra on radicals analysis (b)

2.4 4-CP光催化降解路径及DFT计算

·OH是典型的亲电自由基,因此在福井指数计算时考虑4-CP分子受亲电攻击的反应活性位点,图6显示了4-CP的反应活性位点分布和光催化降解路径,光催化路径通过质谱解析的中间产物以及解析出的反应活性位点综合确定。

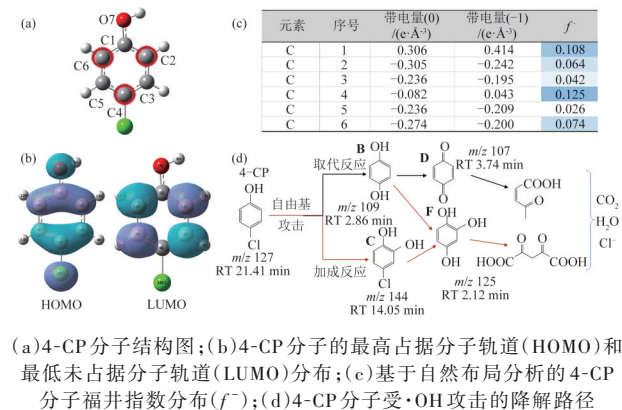


图6 4-CP反应活性位点和光催化降解路径

Fig. 6 Reactive sites and photocatalytic degradation pathway of 4-CP

由图6(b)可知,4-CP中易受到亲电攻击的区域(即HOMO分布区域)太过宽泛,因此需要通过福井指数进一步量化。由图6(a)和图6(c)中计算结果可见,4-CP分子最易受到亲电攻击的位点为C4($f^- = 0.125$)、C6($f^- = 0.074$)和C2($f^- = 0.064$),而C1位点虽然具有较高的 f^- 值(0.108),但因位点饱和,因而不发生·OH加成反应。此外,经过对4-CP光催化降解中间产物的分析,发现测得的中间产物与DFT计算所得的 f^- 值相符,经·OH攻击后,在 f^- 值最高的C4位点发生自由基取代反应[图6(d)中的黑线路径所示],生成产物B(对苯二酚, $m/z = 109$),并伴随脱氯生成氯离子,产物B经过酮基化反应生成产物D(对苯二酮, $m/z = 107$)。4-CP分子另外一条降解路径[图6(d)中红线所示]为·OH攻击C6($f^- = 0.074$)位点发生的自由基加成反应,由此生成中间产物C(4-氯邻苯二酚, $m/z = 144$)。而中间产物F(1,2,4-苯三酚, $m/z = 125$)可以通过产物C的自由基取代反应(伴随脱氯过程)和产物B的自由基加成反应生成。最后,产物D和F被·OH进一步攻击后发生深度氧化生成小分子产物,以及最终矿化产生二氧化碳、水和氯离子。因此,福井指数计算结果与质谱解析的4-CP降解路径高度相符,由此证实了福井指数可在预

测有机污染物分子受特定自由基攻击的活性位点和降解产物上提供参考。

3 结论

(1)以商用级P25与活性炭为原材料,通过水热法合成的TAC具有优异的吸附性能和光催化活性,可通过“吸附预富集-光催化降解”策略实现对水中污染物的高效去除。TAC可吸附去除水中97.2%的4-CP,其吸附的准二级动力学速率常数是AC的2.2倍,并可在4 h内光催化降解95.6%的4-CP,实现对污染物的深度去除。

(2)自由基猝灭实验证明,光生空穴与·OH猝灭后,4-CP脱氯率被显著抑制,同时考虑到·OH由光生空穴介导产生,证明·OH是光催化体系中起主导作用的活性氧物种,此外,ESR自由基鉴定实验也证实了体系中有大量的·OH生成。

(3)基于DFT的福井指数理论计算结果表明,在光催化降解反应中,4-CP分子中最易受到亲电攻击的位点为C4($f^- = 0.125$)、C6($f^- = 0.074$)和C2($f^- = 0.064$),·OH最易在C4位点发生攻击C—Cl键的自由基取代反应,以实现污染物脱氯。此外,质谱上的中间产物测定结果与理论计算结果一致。

参考文献

- [1] LI Fan, DU Penghui, LIU Wen, et al. Hydrothermal synthesis of graphene grafted titania/titanate nanosheets for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: Solar-light-driven photocatalytic activity and computational chemistry analysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 685-694.
- [2] SOROKIN A, MEUNIER B, SÉRIS J L. Efficient oxidative dechlorination and aromatic ring cleavage of chlorinated phenols catalyzed by iron sulfophthalocyanine [J]. Science, 1995, 268(5214): 1163-1166.
- [3] 冀豪栋, 孙丰宾, 赖波, 等. 臭氧消毒研究进展及对新型冠状病毒的灭活启示 [J]. 工业水处理, 2021, 41(11): 1-8.
JI Haodong, SUN Fengbin, LAI Bo, et al. Research progress in ozone disinfection and implication in inactivation of SARS-CoV-2 [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(11): 1-8.
- [4] 常方, 黄韬博, 陈龙, 等. 不同光波长对类石墨相氮化碳催化降解莫西沙星的机理探究 [J]. 环境化学, 2020, 39(3): 31-38.
CHANG Fang, HUANG Taobo, CHEN Long, et al. Photocatalytic degradation mechanism of moxifloxacin by g-C₃N₄ under various light wavelengths [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(3): 31-38.
- [5] PERA-TITUS M, GARCÍA-MOLINA V, BAÑOS M A, et al. Degra-

- dation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 47(4): 219-256.
- [6] GARBA Z N, ZHOU Weiming, LAWAN I, et al. An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 241: 59-75.
- [7] LI Fan, WEI Zongsu, HE Ke, et al. A concentrate-and-destroy technique for degradation of perfluorooctanoic acid in water using a new adsorptive photocatalyst[J]. *Water Research*, 2020, 185: 116219.
- [8] ZHU Yangmo, XU Tianyuan, ZHAO Dongye, et al. Adsorption and solid-phase photocatalytic degradation of perfluorooctane sulfonate in water using gallium-doped carbon-modified titanate nanotubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 129676.
- [9] LIU Wen, CAI Zhengqing, ZHAO Xiao, et al. High-capacity and photoregenerable composite material for efficient adsorption and degradation of phenanthrene in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(20): 11174-11183.
- [10] LIU Wen, NI Jinren, YIN Xiaochen. Synergy of photocatalysis and adsorption for simultaneous removal of Cr(VI) and Cr(III) with TiO₂ and titanate nanotubes[J]. *Water Research*, 2014, 53: 12-25.
- [11] 雷立, 晋银佳, 王婷, 等. 碱热-酸热法合成二氧化钛-钛酸纳米管复合纳米材料对 Cd(II) 和苯酚的同步去除[J]. *环境科学*, 2015, 34(7): 2573-2580.
- LEI Li, JIN Yinjia, WANG Ting, et al. Simultaneous removal of Cd(II) and phenol by titanium dioxide-titanate nanotubes composite nanomaterial synthesized through alkaline-acid hydrothermal method[J]. *Environmental Science*, 2015, 34(7): 2573-2580.
- [12] 王彦骐, 刘文, 王婷, 等. 一步水热法制备铁掺杂钛酸纳米管对砷的同步吸附和光催化[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2015, 23(4): 656-668.
- WANG Yanqi, LIU Wen, WANG Ting, et al. Co-adsorption and photocatalysis of arsenic by Fe-doped titanate nanotubes synthesized via one-step hydrothermal method[J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2015, 23(4): 656-668.
- [13] BARZEGAR G, JORFI S, ZAREZADE V, et al. 4-chlorophenol degradation using ultrasound/peroxymonosulfate/nanoscale zero valent iron: Reusability, identification of degradation intermediates and potential application for real wastewater[J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 370-379.
- [14] LOEB S K, ALVAREZ P J J, BRAME J A, et al. The technology horizon for photocatalytic water treatment: Sunrise or sunset?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(6): 2937-2947.
- [15] LIU Wen, WANG Ting, BORTHWICK A G L, et al. Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ and Cr³⁺ onto titanate nanotubes: Competition and effect of inorganic ions[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 456/457: 171-180.
- [16] LIU Fuyang, NIE Chenyi, DONG Qiqi, et al. AgI modified covalent organic frameworks for effective bacterial disinfection and organic pollutant degradation under visible light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 122865.
- [17] JI Haodong, DU Penghui, ZHAO Dongye, et al. 2D/1D graphitic carbon nitride/titanate nanotubes heterostructure for efficient photocatalysis of sulfamethazine under solar light: Catalytic "hot spots" at the rutile-anatase-titanate interfaces[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118357.
- [18] MOONSIRI M, RANGSUNVIGIT P, CHAVADEJ S, et al. Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 97(2): 241-248.
- [19] LO S C, LIN Chengfang, WU C H, et al. Capability of coupled CdSe/TiO₂ for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 114(1): 183-190.
- [20] YANG Juan, HAO Jingyi, XU Siyu, et al. Visible-light-driven photocatalytic degradation of 4-CP and the synergistic reduction of Cr(VI) on one-pot synthesized amorphous Nb₂O₅ nanorods/graphene heterostructured composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 100-114.
- [21] ELGHNIJI K, HENTATI O, MLAIK N, et al. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO₂/UV system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(3): 479-487.
- [22] NISHIYAMA N, FUJIWARA Y, ADACHI K, et al. Preparation of porous metal-ion-doped titanium dioxide and the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176/177: 347-353.
- [23] REN Yanlin, ZHAO Qidong, LI Xinyong, et al. 2D porous graphitic C₃N₄ nanosheets/Ag₃PO₄ nanocomposites for enhanced visible-light photocatalytic degradation of 4-chlorophenol[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(8): 2532.
- [24] HUANG Guangli, ZHANG Shicheng, XU Tongguang, et al. Fluorination of ZnWO₄ photocatalyst and influence on the degradation mechanism for 4-chlorophenol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8516-8521.
- [25] LI Xinyong, HOU Yang, ZHAO Qidong, et al. Capability of novel ZnFe₂O₄ nanotube arrays for visible-light induced degradation of 4-chlorophenol[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(4): 581-586.
-
- [作者简介] 刘月(1994—), 硕士。E-mail: liuyue01@tyut.edu.cn。
通讯作者: 李璠, 博士, 助理研究员。E-mail: fan.li0802@pku.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-01-20(修改稿)