



不同制备方法对TiO₂/ZSM-5复合材料光催化性能的影响

赵振涛¹, 谢 强², 王 宁¹, 尚润梅¹, 邢锦娟¹, 张 丹³

(1. 渤海大学化学与材料工程学院, 辽宁锦州 121013; 2. 沈阳宏城精细化工科技有限公司, 辽宁沈阳 110135; 3. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001)

[摘要] 分别采用浸渍法、水热合成法、均匀沉淀法和溶胶-凝胶法合成了TiO₂/ZSM-5复合材料, 并采用XRD、SEM、EDS、FT-IR、UV-Vis和PL等表征手段对所制备的材料进行物相、形貌、结构和光学性能分析。室温下, 以100 mL质量浓度为10 mg/L的罗丹明B(RhB)溶液为目标污染物, 考察了不同材料对目标污染物的光催化降解率, 并对光催化过程中主要活性物质进行分析。结果表明: 浸渍法合成的复合材料光催化性能最好, 降解率可达99.8%。不同活性组分中, 超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)对RhB降解的影响最大。

[关键词] 二氧化钛; TiO₂/ZSM-5复合材料; 光催化; 罗丹明B

[中图分类号] O643.36; TB332 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)02-0081-07

Effect of different preparation methods on photocatalytic performance of TiO₂/ZSM-5 composite materials

ZHAO Zhentao¹, XIE Qiang², WANG Ning¹, SHANG Runmei¹, XING Jinjuan¹, ZHANG Dan³

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China;

2. Shenyang Hongcheng Fine Chemical Technology Co., Ltd., Shenyang 110135, China;

3. College of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: TiO₂/ZSM-5 composites were synthesized by impregnation, hydrothermal synthesis, homogeneous precipitation and sol-gel method, respectively. The phase, morphology, structure and optical properties of TiO₂/ZSM-5 were characterized by XRD, SEM, FT-IR, EDS, UV-Vis, and PL. At room temperature, with Rhodamine B (RhB) solution with 100 mL, 10 mg/L as the target pollutant, the photocatalytic degradation rates of different materials were investigated and the main active substances in the photocatalytic process were analyzed. The results indicated that the composite material by impregnation method had the best degradation ratio, which can reach 99.8%. Among the different active components, superoxide radical ($\cdot\text{O}_2^-$) had the greatest effect on RhB degradation.

Key words: TiO₂; TiO₂/ZSM-5 composite materials; photocatalytic; Rhodamine B

近年来, 光催化技术应用于纺织印染废水处理取得了良好的成效^[1-3]。在光催化领域中, TiO₂作为一种新型半导体材料, 因具有光敏性强、化学稳定性高、无毒廉价等优势, 成为了研究的热点^[4-7]。然而, 纯TiO₂颗粒易团聚、难回收、并对水体中有机污染物吸附能力有限, 导致纯TiO₂在实际应用中受到限制^[8-10]。近年来, 国内外众多研究者发现ZSM-5分子筛具有透光性好、比表面积大、孔道结构均匀、水

热稳定性强、表面富集电子可以捕获空穴等优点^[11-13]。因此, 将TiO₂颗粒负载到ZSM-5分子筛上制成TiO₂/ZSM-5复合材料, 可对TiO₂吸附性能进行优化。

目前, 根据钛源引入状态, TiO₂/ZSM-5复合材料的合成方法可分为气相法和液相法^[14]。气相法制备的TiO₂颗粒致密, 吸附性较低, 且设备操作条件复杂。相比之下, 液相法是实验室最常用的方

法^[15],液相法中最常见的方法有浸渍法、溶胶凝胶法、沉淀法、水热合成法等。孙家伟等^[16]在比较不同方法制备的 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料时指出,利用溶胶-凝胶法制备的催化剂材料活性组分分布均匀,但干燥过程中孔道发生收缩,影响了材料的吸附性能;浸渍法制备的催化剂活性组分利用率高,但存在活性组分迁移现象。李可心^[17]在利用水热合成法制备 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料时发现,负载后 TiO_2 的晶型和形貌虽然未发生明显改变,但却发生了团聚现象。徐春宏等^[18]利用沉淀法制备了 TiO_2 /膨胀珍珠岩复合材料, TiO_2 实际负载量较低。这表明,利用不同方法制备的催化剂材料存在差异,选择一种合适的 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料制备方法具有重要的研究价值。

本研究分别采用浸渍法、水热合成法、均匀沉淀法、溶胶-凝胶法4种不同方法制备了 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料,比较了不同合成方法对复合材料的形貌、结构的影响,并考察了复合材料光催化降解罗丹明B(RhB)的催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:钛酸丁酯(质量分数98.0%);乙酸(质量分数99.5%);ZSM-5分子筛($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 质量比为30,实验室自制);异丙醇(质量分数99.7%);硫酸氧钛(TiOSO_4 ,质量分数 $\geq 38.0\%$,以 TiO_2 计);尿素(质量分数99%);RhB(Q/12GF 03-2019);抗坏血酸(质量分数99.7%);草酸铵(质量分数99.5%);乙酰丙酮(质量分数 $\geq 99\%$)。

仪器:马弗炉,恒温水浴锅,蠕动泵,聚四氟乙烯反应釜(安全工作温度 $\leq 220\text{ }^\circ\text{C}$,压力 $\leq 3\text{ MPa}$)。

1.2 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料的制备

1.2.1 浸渍法(IMP)

室温下,取4 g ZSM-5分子筛缓慢加入盛有60 mL 异丙醇的烧杯中,不断搅拌使其分散均匀。在形成的悬浊液体系中滴加0.5 mL 乙酸,同时加入0.05 mL 乙酰丙酮,搅拌10 min,然后往此烧杯中缓慢加入4.3 mL 钛酸丁酯,配成A液;在另外一个烧杯中取3 mL 质量分数为50%的乙醇溶液,称为B液;利用蠕动泵将B液缓慢加入A液中,待钛酸丁酯完全溶解,将形成的淡黄色溶胶在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧2 h,

得到 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料。

1.2.2 溶胶-凝胶法(Sol-Gel)

以乙酸和乙酰丙酮为抑制剂,先将1.08 mL 钛酸丁酯缓慢滴加到10 mL 异丙醇中,搅拌30 min后,配成C液;取0.5 mL 质量分数为50%的乙醇溶液、0.01 mL 乙酰丙酮和0.5 mL 乙酸,搅拌混合,配成D液;将D液缓慢加入到C液中,在钛酸丁酯充分水解形成透明溶胶后,在透明溶胶中加入1 g ZSM-5分子筛,搅拌至体系黏稠,静置得到凝胶。将凝胶干燥、研磨后,在马弗炉中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧2 h,得到 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料。

1.2.3 水热合成法(HT)

采用和Sol-Gel法相同的过程,先形成溶胶,后将形成的溶胶放入聚四氟乙烯反应釜中于 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 保持48 h,结束后将样品离心,并洗涤、过滤2~3次,然后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中烘干,得到 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料。

1.2.4 均匀沉淀法(HP)

以尿素为沉淀剂,将5 g ZSM-5分子筛加入装有100 mL 水的烧杯中,不断搅拌使其分散均匀,并加入3.3 g TiOSO_4 和2 g 尿素,待充分溶解后移至三口烧瓶中,在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 水解2 h。待反应结束后充分洗涤、过滤,直到往洗涤液中加入 BaCl_2 溶液检测不到白色沉淀为止^[18],然后将所得样品烘干并放入马弗炉中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧2 h,得到 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料。

1.3 光催化降解实验

图1为光催化反应装置图。以250 W 高压汞灯为光源、RhB溶液为目标污染物,将汞灯放置于夹套烧杯上方,并在夹套烧杯中持续通入冷凝水冷却,夹套烧杯下方放置磁力搅拌器,保持转速稳定。

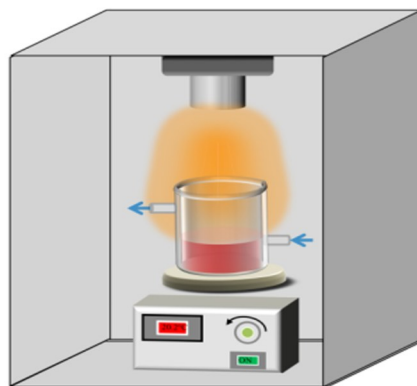


图1 光催化反应装置图

Fig. 1 Photocatalytic reaction device diagram

实验方法是取0.2 g复合材料于100 mL质量浓度为10 mg/L的RhB溶液中,在避光条件下搅拌30 min使反应物达到吸附-脱附平衡后,打开光源进行光催化反应,每隔20 min取5 mL溶液,过滤后测定吸光度,绘制RhB降解率曲线^[19]。同时,根据Langmuir-Himshelwood模型绘制RhB降解的一级动力学曲线^[20]。

RhB溶液降解率公式:

$$R = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

Langmuir-Himshelwood模型:

$$\ln(C_0/C_t) = kt \quad (2)$$

式中, R 为降解率; C_0 为RhB溶液初始浓度; C_t 为不同降解时间所对应的RhB溶液浓度; k 为一级反应速率常数; t 为紫外光照射时间。

1.4 TiO₂/ZSM-5复合材料的表征

利用日本理学株式会社 Rigaku Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪对材料的晶相进行分析,Cu K_α 辐射,扫描范围为5°~55°;利用日本日立公司 S-4800 型冷场发射扫描电镜对材料的形貌进行分析;利用日本岛津公司 IRTTracer-100 型傅里叶变换红外光谱仪对样品的化学成键情况进行分析,样品用 KBr 压片,扫描范围为400~4 000 cm⁻¹;利用日本岛津公司 UV-2550 型紫外分光光度计考察材料光响应性能,以 BaSO₄ 白板为参比,扫描范围为200~800 nm;利用法国 HORIBA 公司 Fluoromax-4NIR 荧光分光光谱仪分析样品光生电子和空穴分离效率,激发波长为300 nm。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂/ZSM-5复合材料的物相和形貌分析

2.1.1 XRD 分析

图2是ZSM-5分子筛和不同方法制备的TiO₂/ZSM-5复合材料的XRD表征。

如图2所示,负载TiO₂后的所有复合材料在7°~10°和22.5°~25°之间均可以观察到5个明显的特征峰,这是典型的MFI型拓扑结构特征峰,分别对应ZSM-5分子筛的(101)、(200)、(332)、(051)和(303)晶面^[21],表明采用不同方法负载TiO₂后,ZSM-5分子筛本身的结构并没有发生变化。在衍射角2θ位于25.2°、37.8°、48.0°、54.0°、55.0°、62.7°处出现的特征衍射峰与锐钛矿型TiO₂的(101)、(004)、(200)、

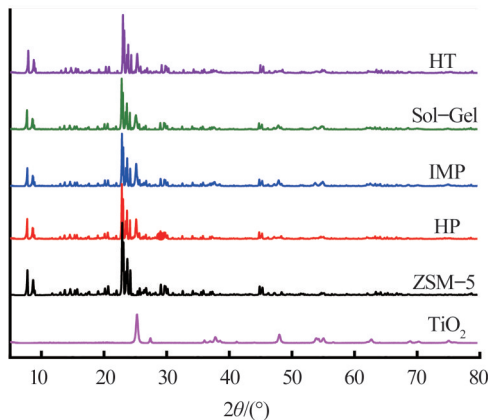


图2 ZSM-5和TiO₂/ZSM-5复合材料的XRD

Fig. 2 XRD of ZSM-5 and TiO₂/ZSM-5 composite materials

(105)、(211)、(204)晶面对应,证明样品中TiO₂为锐钛矿型^[5]。同时,根据Scherer公式估算出不同方法制备的复合材料中TiO₂晶粒尺寸大约在20~50 nm。Scherer公式见式(3)^[22]:

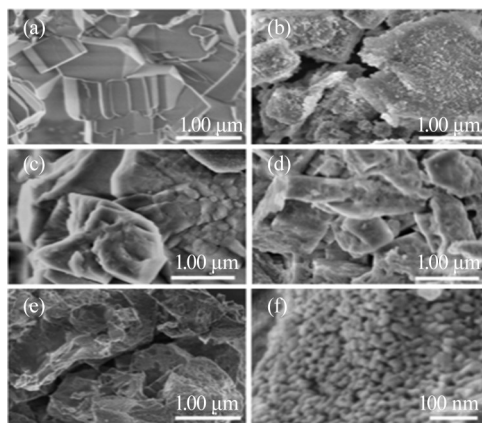
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

式中, D 是平均晶粒尺寸; K 为常数,一般取1; λ 是X射线波长; θ 是布拉格衍射角; β 是衍射峰半高宽。

2.1.2 SEM 分析

图3是ZSM-5分子筛和不同方法制备的TiO₂/ZSM-5复合材料的SEM图。

未负载TiO₂的ZSM-5分子筛[图3(a)]表面光滑且呈柱状。负载TiO₂后分子筛表面形貌明显变粗糙,这是TiO₂分散到ZSM-5分子筛表面导致的。利

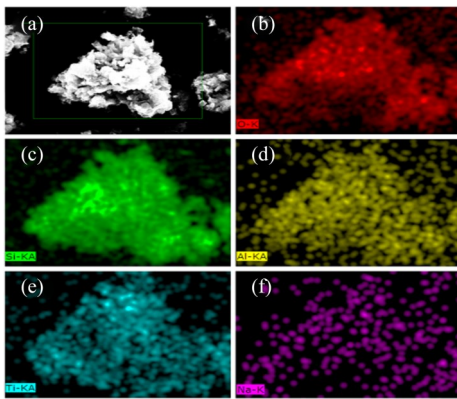


(a)ZSM-5;(b)HT法(c)HP法;(d)Sol-Gel法;(e)~(f)IMP法

图3 ZSM-5和TiO₂/ZSM-5复合材料的SEM

Fig. 3 SEM of ZSM-5 and TiO₂/ZSM-5 composite materials

用HT法制备的复合材料表面 TiO_2 颗粒分布不均匀且颗粒之间稍有团聚[图3(b)],这可能与材料制备过程中所处的高温高压环境有关。HP法[图3(c)]和Sol-Gel法[图3(d)]制备的材料同样可观察到 TiO_2 颗粒分布不均匀且有团聚的现象,Sol-Gel法制备的复合材料表面 TiO_2 颗粒甚至出现严重堆积。IMP法[图3(e)~(f)]制备的复合材料 TiO_2 颗粒分散均匀,未观察到颗粒之间出现团聚现象。对IMP法制备的复合材料进行元素面扫分析,复合材料中O、Si、Al、Ti、Na元素分布均匀,与SEM分析结果相一致,结果见图4。



(a)IMP法制备的 TiO_2 /ZSM-5复合材料;(b)O元素分布;(c)Si元素分布;(d)Al元素分布;(e)Ti元素分布;(f)Na元素分布

图4 IMP法制备的 TiO_2 /ZSM-5复合材料的EDS

Fig. 4 EDS of TiO_2 /ZSM-5 composite material prepared by impregnation method

2.2 TiO_2 /ZSM-5复合材料的化学成键分析

图5是ZSM-5分子筛和不同制备方法制备的 TiO_2 /ZSM-5复合材料的FT-IR表征。

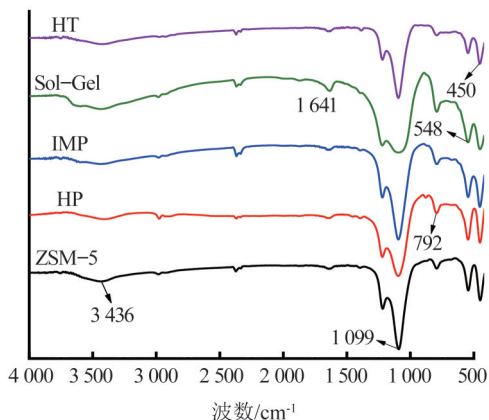


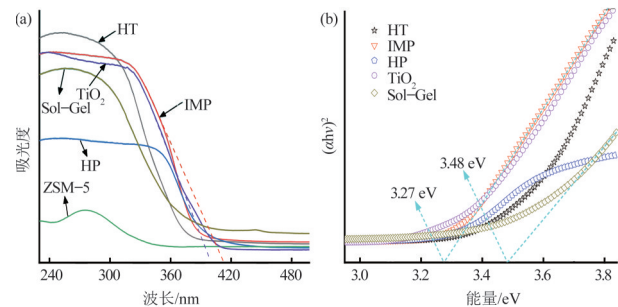
图5 ZSM-5和 TiO_2 /ZSM-5复合材料的FT-IR

Fig. 5 FT-IR of ZSM-5 and TiO_2 /ZSM-5 composite materials

由图5可知, 3436 cm^{-1} 和 1641 cm^{-1} 处的吸收峰分别是水中羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动峰与弯曲振动峰^[23]; 1099 cm^{-1} 处是由于Al取代Si后不对称而出现的特征吸收峰; 792 cm^{-1} 处是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的弯曲振动峰; 548 cm^{-1} 处是ZSM-5骨架结构中双五元环的振动吸收峰; 450 cm^{-1} 处是ZSM-5骨架结构中 SiO_4 四面体的 $\text{Si}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰^[11]。这表示在负载 TiO_2 后ZSM-5骨架结构中 $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ 框架结构并没有被破坏,与XRD分析结果一致。文献^[6,24]指出, $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 振动吸收峰出现在 $950\sim 960\text{ cm}^{-1}$ 附近,在谱图中此波数范围均未观察到明显吸收峰,说明无论采取哪种方法制备 TiO_2 /ZSM-5复合材料, TiO_2 都未与ZSM-5分子筛产生化学键合作用,只是分散在分子筛的外表面或孔道中^[25]。

2.3 TiO_2 /ZSM-5复合材料的光学吸收特性

图6是ZSM-5分子筛、 TiO_2 和不同方法制备的 TiO_2 /ZSM-5复合材料的UV-Vis表征。



(a) UV-Vis 曲线图

(b)带隙能拟合曲线

图6 ZSM-5、 TiO_2 和 TiO_2 /ZSM-5复合材料的UV-Vis图

Fig. 6 UV-Vis patterns of ZSM-5, TiO_2 and TiO_2 /ZSM-5 composite materials

图6(a)中以纯 TiO_2 作参考,ZSM-5分子筛本身只吸收短波中少量光子。利用HP法和Sol-Gel法制备的材料光吸收强度下降且发生蓝移现象,这和 TiO_2 的量子尺寸效应有关。利用HT法制备的材料虽在光吸收强度方面有优势,但HT法制备的材料同样出现了蓝移现象,光吸收范围缩小。IMP法制备的材料发生轻微红移且吸光度有所提高,这与 TiO_2 颗粒高度分散在分子筛表面有关。同时,利用Kubelka-Munk公式对材料带隙能进行估算,与 TiO_2 相比,IMP法制备的材料带隙能为 3.27 eV ,Sol-Gel法制备的样品带隙能为 3.48 eV [图6(b)]。Kubelka-Munk方程见式(4)^[26]:

$$[F(R)h\nu]^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (4)$$

式中, $F(R)$ 是函数; R 是漫反射率; h 是普朗克常量; ν 是光的频率; B 是常数; E_g 是带隙能。

图7是在 300 nm 激发波长下, TiO₂ 和不同方法制备的 TiO₂/ZSM-5 复合材料的 PL 表征图谱。

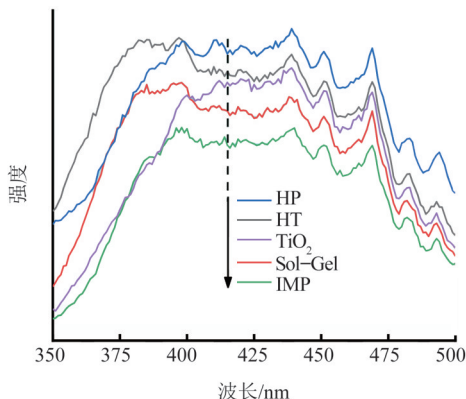


图7 TiO₂和TiO₂/ZSM-5复合材料的PL图谱

Fig. 7 PL patterns of TiO₂ and TiO₂/ZSM-5 composite materials

图7中所有材料在波长为 350~500 nm 时均有发光信号,不同方法制备的 TiO₂/ZSM-5 复合材料的 PL 图谱均与 TiO₂ 相似,将 TiO₂ 负载到 ZSM-5 表面没有产生新的发光现象。同时,低激发强度意味着电子空穴复合率降低,光催化效果好。IMP 法制备的复合材料 PL 光谱强度最低,可能与分子筛所带的负电荷填补光生空穴有关,表明利用 IMP 法制备的材料光催化效果最好,与 UV-Vis 表征分析结果一致。

2.4 光催化降解 RhB 性能

ZSM-5 分子筛、TiO₂ 和不同方法制备的 TiO₂/ZSM-5 复合材料对 pH=11 的 RhB 溶液的降解效果见图 8,一级反应动力学参数如表 1 所示。

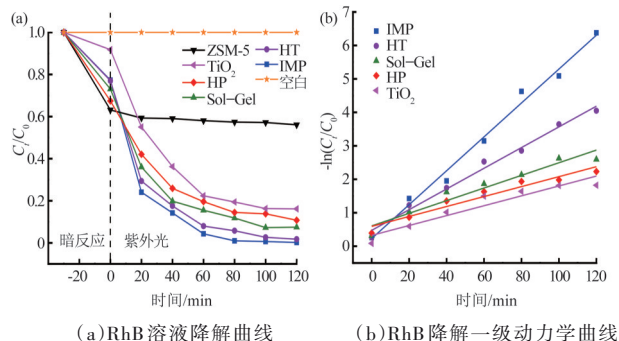


图8 ZSM-5、TiO₂和TiO₂/ZSM-5复合材料对RhB光催化降解效果

Fig. 8 Photocatalytic degradation effect of ZSM-5, TiO₂ and TiO₂/ZSM-5 composite materials on RhB

表1 TiO₂和TiO₂/ZSM-5复合材料的一级反应动力学参数

样品	IMP	HT	Sol-Gel	HP	TiO ₂
k/min^{-1}	0.050 65	0.030 92	0.018 88	0.014 87	0.014 77
R^2	0.989 42	0.987 43	0.938 32	0.945 44	0.909 61

由图 8(a) 可知, ZSM-5 分子筛在暗反应时对 RhB 吸附性能较好, 但并未呈现出明显的光照降解性能。采用不同方法制备的 TiO₂/ZSM-5 复合材料对 RhB 的降解率均高于纯 TiO₂, 这是由于 TiO₂ 颗粒均匀分散在 ZSM-5 分子筛表面, 避免了因团聚造成的活性位点缺失和比表面积减少。其中, 采用 IMP 法和 HT 法制备的材料对 RhB 的降解效果较好, 120 min 时 RhB 降解率分别为 99.8% 和 98.2%。采用 Sol-Gel 法和 HP 法制备的材料对 RhB 降解效果相对较弱, 这与活性组分流失或 TiO₂ 颗粒分散不均匀有关。图 8(b) 是 TiO₂ 和不同方法制备的 TiO₂/ZSM-5 复合材料对 RhB 降解的一级动力学曲线。-ln(C_0/C_t) 与 t 具有良好的线性相关性^[20], 表明 RhB 光降解反应符合一级动力学反应。结合表 1 各复合材料的一级动力学拟合参数可得, 不同方法制备的 TiO₂/ZSM-5 复合材料一级反应动力学常数 k 均大于 TiO₂, 表明负载可以提高 TiO₂ 催化活性, IMP 法制备的复合材料 k 最大, 说明该方法制备的材料活性最高。

2.5 光催化反应条件和催化剂稳定性研究

以 IMP 法制备的 TiO₂/ZSM-5 复合材料为催化剂, 研究了催化剂投加量和 RhB 溶液 pH 对 RhB 降解效果的影响, 结果见图 9。

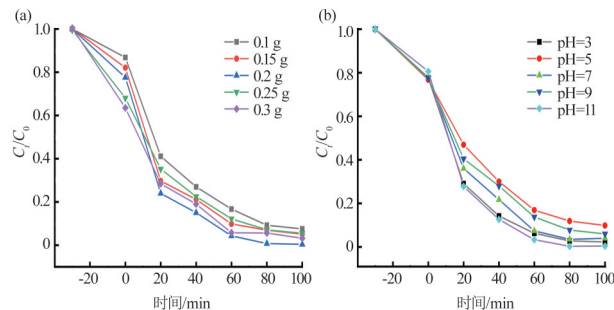


图9 IMP 法制备 TiO₂/ZSM-5 复合材料添加量 (a) 和 RhB 溶液 pH (b) 对降解率的影响

Fig. 9 Effects of the dosage of TiO₂/ZSM-5 composite material prepared by impregnation (a) and RhB solution pH (b) on photocatalytic degradation

由图 9(a)可知, $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料添加量不同, 对 RhB 降解率影响不同。较高的添加量会影响紫外光的透过率, 较低的添加量则提供了较少的活性位点, 当添加量为 0.2 g 时, RhB 降解率最高。pH 是 RhB 降解的另一个重要影响因素, 由图 9(b)可知, RhB 的降解率受溶液 pH 影响较大, 当 pH 为 11 时 RhB 的降解率最高, 这可能与 ZSM-5 本身的酸性性质有关。

循环利用能力是衡量合成材料稳定性的重要依据。IMP 法制备 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料循环使用 5 次时光降解效率依次为 99.8%、95.6%、92.6%、89.4%、85.3%, 循环 5 次后, 材料仍然具有较高的光催化活性, 表明 IMP 法制备的 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料稳定性较好。

2.6 活性组分分析

为探究 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 光催化降解 RhB 的机理, 利用自由基猝灭实验分析了反应过程中的活性物种。在其他条件相同的情况下, 分别添加 10 mmol 抗坏血酸(VC)、草酸铵(AO)和异丙醇(IPA)作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、空穴(h^+)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的猝灭剂。以 IMP 法制备的材料为参照, 结果见表 2。 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 均是反应的活性组分, 但各活性组分对光催化反应的影响程度不同, 作用顺序为: $\cdot\text{O}_2^- > \text{h}^+ > \cdot\text{OH}$ 。

表 2 猝灭剂对 RhB 降解的影响

Table 2 Effect of quenching agent on degradation of RhB

猝灭剂	—	VC	AO	IPA
猝灭活性组分	—	$\cdot\text{O}_2^-$	h^+	$\cdot\text{OH}$
RhB 降解率/%	99.8	26.4	73.6	90.2

3 结论

(1) 利用 ZSM-5 分子筛作载体制备 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料, 可优化 TiO_2 的性能。ZSM-5 分子筛提供的较大比表面积可以有效地避免 TiO_2 颗粒的团聚。ZSM-5 分子筛良好的吸附性能增大了 TiO_2 颗粒周边 RhB 的浓度, 从而增强了光催化降解的效率。

(2) 不同方法制备的复合材料对 RhB 降解率不同, IMP 法制备的 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料的 RhB 降解率最高, 这归因于 IMP 方法制备的复合材料活性物种保留较好, 且 TiO_2 颗粒大小相对均一且分布均匀。其他方法制备的复合材料均可观察到 TiO_2 颗粒出现

了团聚现象, RhB 降解率相对较低。同时, 将 TiO_2 负载到 ZSM-5 分子筛表面, 并不会产生新的光致发光现象。

(3) 在对 IMP 法制备的 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料分析时发现, 复合材料稳定性较好, 在重复使用 5 次后仍可以达到理想的降解效果。在对光催化反应条件分析时发现, 复合材料添加量为 0.2 g、RhB 溶液 pH 为 11 时, 光催化效果最好。

参考文献

- [1] MENG Lijun, WU Minjie, CHEN Haisheng, et al. Rejection of anti-mony in dyeing and printing wastewater by forward osmosis[J]. Science of Total Environment, 2020, 745: 141015.
- [2] CHEN Qingliang, ZHANG Yulian, ZHANG Dongdong, et al. Ag and N co-doped TiO_2 nanostructured photocatalyst for printing and dyeing wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2017, 16: 14–20.
- [3] 魏婕, 刘树鑫, 邓家旺, 等. 太阳光光催化降解水性油墨废水的实验研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(11): 26–30.
WEI Jie, LIU Shuxin, DENG Jiawang, et al. Experimental study on photocatalytic degradation of water-based ink wastewater by sunlight[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(11): 26–30.
- [4] GUESH K, MÁRQUEZ-ÁLVAREZ C, CHEBUDE Y, et al. Enhanced photocatalytic activity of supported TiO_2 by selective surface modification of zeolite Y[J]. Applied Surface Science, 2016, 378: 473–478.
- [5] REN Lu, LI Yuanzhi, MAO Mingyang, et al. Significant improvement in photocatalytic activity by forming homojunction between anatase TiO_2 nanosheets and anatase TiO_2 nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2019, 490: 283–292.
- [6] BADVI K, JAVANBAKHT V. Enhanced photocatalytic degradation of dye contaminants with TiO_2 immobilized on ZSM-5 zeolite modified with nickel nanoparticles[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 280: 124518.
- [7] 王梦幻, 张汀兰, 曾雄丰, 等. TiO_2 柱撑光催化材料的制备及应用进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(10): 8–10.
WANG Menghuan, ZHANG Tinglan, ZENG Xiongfeng, et al. Recent progress in synthesis and application of TiO_2 pillared photocatalytic material[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(10): 8–10.
- [8] NERENOKTE A, YILMAZ O. Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO_2 supported ZSM-5[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 85(1/2): 92–102.
- [9] ZHOU Kefu, HU Xinyan, CHEN B Y, et al. Synthesized $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ composites used for the photocatalytic degradation of azo dye: Intermediates, reaction pathway, mechanism and bio-toxicity[J]. Applied Surface Science, 2016, 383: 300–309.

- [10] 廖添,宋亭,杨定乔,等. Fe、Cr共掺杂TiO₂纳米球增强光催化制氢[J]. 华南师范大学学报:自然科学版,2017,49(5):31-37.
LIAO Tian, SONG Ting, YANG Dingqiao, et al. Fe, Cr co-doped TiO₂ nanosphere with enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of South China Normal University: Natural Science Edition, 2017, 49(5): 31-37.
- [11] 张建民,陈哲,李红玘,等. 多级孔TiO₂/ZSM-5催化剂的孔道效应对亚甲基蓝催化降解性能影响[J]. 人工晶体学报,2016,48(3):514-519.
ZHANG Jianmin, CHEN Zhe, LI Hongji, et al. Effect of pore structure of hierarchical TiO₂/ZSM-5 catalyst on the degradation properties of methylene blue[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2016, 48(3): 514-519.
- [12] ABBAS K K, SHABEED K M, ALJANABI A A, et al. Photocatalytic degradation of cefazolin over spherical nanoparticles of TiO₂/ZSM-5 mesoporous nanoheterojunction under simulated solar light[J]. Environmental Technology & Innovation, 2020, 20: 101070.
- [13] CHANG Changtang, WANG Jiajie, YANG Tongou, et al. Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous solutions by TiO₂/ZSM-5 zeolite with low energy irradiation[J]. Materials Science and Engineering: B, 2015, 196: 53-60.
- [14] DING Zhe, HU Xijun, YUE P L, et al. Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition[J]. Catalysis Today, 2001, 68(1/2/3): 173-182.
- [15] 郭鹏. TiO₂/ZSM-5复合光催化剂的制备及性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
GUO Peng. Study on the preparation and performance of TiO₂/ZSM-5 composite photocatalyst[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.
- [16] 孙家伟,刘娜,翟尚儒,等. 纳米TiO₂/ZSM-5型催化剂的制备及其光催化应用研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(1): 85-91.
SUN Jiawei, LIU Na, ZHAI Shangru, et al. Progress in the preparation of nano TiO₂/ZSM-5 and its photocatalytic applications[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(1): 85-91.
- [17] 李可心. 分子筛改性对TiO₂/HZSM-5光催化性能的影响[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2013.
LI Kexin. Effect of photocatalytic properties of TiO₂/HZSM-5 modified by zeolite[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2013.
- [18] 徐春宏,郑水林,张广心,等. 均匀沉淀法制备纳米TiO₂膨胀珍珠岩复合材料[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(8): 1991-1997.
XU Chunhong, ZHENG Shuilin, ZHANG Guangxin, et al. Preparation of nano-TiO₂/expanded perlite composite materials by homogeneous precipitation method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, 43(8): 1991-1997.
- [19] 欧阳思,任长靖,程俊,等. TiO₂/石墨烯纳米复合材料对UV固化水性聚氨酯的改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(12): 13-19.
OUYANG Si, REN Changjing, CHENG Jun, et al. Modification of UV waterborne polyurethane by TiO₂/graphene composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(12): 13-19.
- [20] 罗明汉,陈求稳,崔龙哲,等. 负载型TiO₂/ZSM-5的制备及其光催化降解亚甲基蓝[J]. 环境工程, 2014, 32(S1): 287-291.
LUO Minghan, CHEN Qiuwen, CUI Longzhe, et al. Preparation of supported TiO₂/ZSM-5 photocatalyst and its photocatalytic degradation of methylene blue[J]. Environmental Engineering, 2014, 32(S1): 287-291.
- [21] ZHOU Jian, TENG Jiawei, REN Liping, et al. Full-crystalline hierarchical monolithic ZSM-5 zeolites as superiorly active and long-lived practical catalysts in methanol-to-hydrocarbons reaction[J]. Journal of Catalysis, 2016, 340: 166-176.
- [22] BALAKRISHNAN M, JOHN R. Properties of sol-gel synthesized multiphase TiO₂(AB)-ZnO(ZW) semiconductor nanostructure: An effective catalyst for methylene blue dye degradation[J]. Iranian Journal of Catalysis, 2020, 10(1): 1-16.
- [23] ZAINUDIN N F, ABDULLAH A Z, MOHAMED A R. Characteristics of supported nano-TiO₂/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol[J]. Hazardous Materials, 2010, 174(1/2/3): 299-306.
- [24] SUN Jiawei, LIU Na, ZHAI Shangru, et al. Gold-titania/protonated zeolite nanocomposite photocatalysts for methyl orange degradation under ultraviolet and visible irradiation[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 25: 286-293.
- [25] 王东颖. TiO₂及TiO₂/ZSM-5复合催化剂的制备与物化性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
WANG Dongying. Synthesis and characterization of TiO₂&TiO₂/ZSM-5 composite photocatalyst[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2016.
- [26] 闫俊萍,唐子龙,张中太,等. TiO₂双掺Cr, Sb的光催化性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(3): 429-432.
YAN Junping, TANG Zilong, ZHANG Zhongtai, et al. Photocatalytic activity of TiO₂ photocatalysts codoped with antimony and chromium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(3): 429-432.
- [作者简介] 赵振涛(1997—), 硕士。电话: 13019810633, E-mail: zzt_520_wn@163.com。通讯作者: 张丹, 副教授。E-mail: bestzhangdan@163.com。
- [收稿日期] 2021-12-15(修改稿)