

改进 TiO₂ 光催化降解水体中萘普生的研究

林龙利^{1,2}, 刘国光³, 施丽华¹, 刘斯眉¹, 刘敬勇³

(1. 广东环境保护工程职业学院, 广东佛山 528216; 2. 广东佛山市菲玛斯新材料科技有限公司, 广东佛山 528253; 3. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广东广州 510006)

[摘要] 为解决 TiO₂ 光催化降解水体中萘普生时易团聚、低活性的问题, 对 P25 TiO₂ 和石墨烯进行表面修饰, 直接混合制得改进 TiO₂ 催化剂, 随后将其用于光催化降解水体中的萘普生, 并研究降解动力学、作用机制以及生物毒性。XRD、FTIR、SEM 表征结果表明, TiO₂ 经过修饰后引入了氨基, 与改性石墨烯引入的含氧基团之间存在静电引力和化学键力, 在这些力的作用下, TiO₂ 较好地接枝在石墨烯的表面。暗吸附、生物毒性、催化和猝灭实验结果表明, 在 500 W 氙灯光照条件下, 依靠石墨烯的协助, TiO₂ 在 50 min 内能将 10 mg/L 的萘普生接近完全矿化, 矿化方式主要为 h⁺ 与 •OH 协同氧化, 生物毒性由母体的 25.23% 降至 11.67%。实验结果表明改进 TiO₂ 的制备方法直接、简单、可靠, 可较好地解决 P25 TiO₂ 易团聚、低活性的问题, 是一种具有潜在应用前景的光催化材料。

[关键词] 石墨烯; 二氧化钛; 萘普生; 光催化

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0085-07

Study on photocatalytic degradation of naproxen in water by improved TiO₂

LIN Longli^{1,2}, LIU Guoguang³, SHI Lihua¹, LIU Simei¹, LIU Jingyong³

(1. Guangdong Polytechnic of Environment Protection Engineering, Foshan 528216, China; 2. Foshan Famous New Material & Technology Co., Ltd., Foshan 528253, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: To solve the problems of easy agglomeration and low activity in photocatalytic degradation of naproxen by TiO₂, the modified TiO₂ and graphene were mixed to produce modified TiO₂ catalysts, which were subsequently used for photocatalytic degradation of naproxen in water. The degradation kinetics, mechanism, and biotoxicity were investigated. The XRD, FTIR, and SEM characterization results showed that TiO₂ was modified with the introduction of amino groups, and there were electrostatic attraction and chemical bond force between the amino group and oxygen-containing group of modified grapheme. And under the action of these forces, TiO₂ was better grafted on the surface of graphene. The results of dark adsorption, biotoxicity, catalytic and quenching experiments showed that under the light conditions of 500 W xenon lamp, relying on the graphene, TiO₂ could mineralize 10 mg/L naproxen nearly completely within 50 min. The mineralization was synergistic oxidation of h⁺ and •OH. The biotoxicity was reduced from 25.23% to 11.67%. The experimental results showed that the improved TiO₂ preparation method was direct, simple and reliable, and solved the problems of easy agglomeration and low activity, which was a photocatalytic material with potential applications.

Key words: graphene; titanium dioxide; naproxen; photocatalysis

萘普生是一种丙酸类非甾体消炎药,被人、畜服用后只有部分能吸收利用,未被吸收利用的部分以原药的形式通过排泄物直接进入城市污水系统,或进入垃圾后,通过淋洗和渗滤进入城市污水系统并富集。萘普生具有苯环结构,分子质量较大,传统的城市污水处理工艺难以将其有效去除,会通过各种途径进入自然环境。目前萘普生在多种环境水体中被检测出,对人类健康和生态环境的安全存在巨大潜在风险^[1]。

光催化是萘普生在水体中降解的重要途径之一。 TiO_2 作为光催化剂,能驱动光解水中的萘普生,但其催化活性不高。研究者采用贵金属沉积^[2]、复合半导体^[3]、金属^[4]或非金属离子掺杂^[5]等方法解决这一问题,取得一些重要成果。其中 TiO_2 与石墨烯^[6-7]复合最引人注目,制备方法主要有溶胶-凝胶法^[8]、水热法^[9]、原位生长法^[10]等,但制备的复合材料分散性差,颗粒大小及形状不均,或工艺烦琐、成本高昂,受此影响不能实现规模化,无法实际应用。

笔者对 TiO_2 和石墨烯进行表面修饰,使 TiO_2 接枝在石墨烯表面形成改进材料,用该材料对水中的萘普生进行光催化降解,研究降解动力学、作用机制以及生物毒性,揭示材料的物相组成、微观形貌、官能团特征与催化活性之间的关系,以期对 TiO_2 光催化技术对水体中抗生素类污染物质的控制提供一定依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

试剂:二氧化钛(P25),德国 Degussa 公司;石墨烯(稀释液中保存),贵州中时烯材料;萘普生(NPX),阿拉丁试剂(上海)有限公司; γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂(KH-550);甲醇(梯度级),上海安谱实验科技股份有限公司。丙酮、水合肼、异丙醇、甲苯、高锰酸钾,均为分析纯;超纯水为自制。

仪器:BILON-FD50AE 冷冻干燥机,上海比朗仪器制造有限公司;DZ-1A II 电热真空干燥箱,山东博科科学仪器有限公司;DF-101 集热式恒温加热磁力搅拌器,上海力辰邦西仪器科技有限公司;TL80-1 离心分离器,江苏天力医疗器械有限公司;EM-30N 扫描电子显微镜(SEM),COXEM; Nicolet iS50 衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR),

Thermo Fisher Scientific; Miniflex 600 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku; LC-16 高效液相色谱仪(HPLC),日本岛津; CEL-NP2000 全光谱光功率计,北京中教金源科技有限公司; DXY-2 型生物毒性测试仪,南京土壤研究所; 八位搅拌型光化学反应器, 500 W 氙灯(模拟太阳光)置于石英冷阱内,冷阱外为 8 支 50 mL 具塞石英比色管,如图 1 所示。

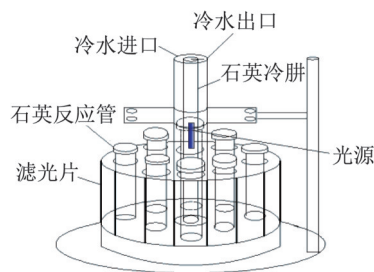


图1 八位搅拌型反应器

Fig. 1 Eight position stirring reactor

1.2 改进 TiO_2 催化剂的制备

(1)将石墨烯稀释液用超纯水洗涤、过滤、冷冻干燥,称取适量分散在等体积的浓硫酸和浓硝酸混合液中,加入高锰酸钾反应 1 h,然后经超声处理、水洗、过滤,加入适量水合肼,反应 1 h,再次水洗、过滤、冷冻干燥,备用。

(2)以 P25 TiO_2 为原料,采用水热合成法处理^[1],随后加入装有甲苯的烧瓶中超声分散,依次加入 KH-550 和三乙胺,在 62 °C 恒温条件下搅拌反应 6 h,依次用甲醇、超纯水和丙酮洗涤、过滤,最后在 80 °C 下真空干燥 12 h,备用。

(3)称取等质量的改性 TiO_2 和石墨烯,在玛瑙研钵中研磨,用锡纸包裹,暗处放置 24 h,得到改进 TiO_2 光催化剂,备用。

1.3 光降解实验

(1)配制初始质量浓度为 10 mg/L 的萘普生溶液,锡纸包裹避光保存。移取 20 mL 萘普生溶液于 50 mL 石英试管中,加入适量光催化剂(催化剂用量为 5 g/L),避光进行暗吸附实验,定时取样分析。

(2)暗吸附 40 min 后,缓慢通入氮气,曝气 30 min,盖塞,开启氙灯(约 18 MW/cm²);磁力搅拌,循环水冷却,控制温度为 26 °C,定时取样分析。

(3)不加催化剂,按步骤(2)同步进行直接光解实验,定时取样分析。

(4)添加 100 mmol/L 异丙醇($\text{HO}\cdot$ 猝灭剂),按步

骤(2)同步进行猝灭实验,定时取样分析。

1.4 发光菌急性毒性实验

为评价萘普生光降解过程中的毒性变化,同步测定 1.3 中(2)、(3)反应体系的毒性,采用明亮发光杆菌 T3 小种冻干粉为指示生物,按照 GB/T 15441—1995 进行急性毒性实验,通过对发光菌发光的相对抑制率来表示毒性大小,抑制率高,则毒性大。相对抑制率(I)按式(1)计算。

$$I = (1 - I_1/I_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: I_1 ——样品发光度;

I_0 ——对照组发光度。

1.5 分析方法

萘普生采用高效液相色谱法进行分析。色谱条件:柱子类型 150 mm×4.6 mm×5 μ m C₁₈柱,紫外检测器(波长 254 nm),进样量 20 μ L;流动相为 0.01 mol/L 磷酸二氢钾(经磷酸调节 pH 为 3)和甲醇混合溶液,体积比为 1:3;流速 1 mL/min;柱温 40 $^{\circ}$ C。分离色谱图如图 2 所示。

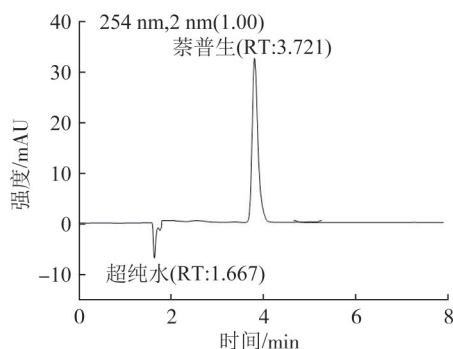


图 2 萘普生在水相中的分离色谱图

Fig. 2 Separation chromatogram of NPX in aqueous phase

2 结果与讨论

2.1 石墨烯表征

对改性前后的石墨烯进行 XRD、FTIR、SEM 表征,结果如图 3、图 4 所示。

由图 3 可见,石墨烯在 26.5 $^{\circ}$ 出现特征衍射峰,峰强度高,基线平稳,表现出良好的结晶度;改性后该特征衍射峰消失,在 23 $^{\circ}$ 处出现一宽峰,基线高且不稳,峰强变弱,峰变宽,原因可能是石墨烯表面引入氧原子后,氧原子的取代作用破坏了原结构中的碳原子平衡,晶格扭曲诱导结构缺陷^[8,11],这些缺陷与石墨烯电子传导能力的提高相关^[11-13]。红外表征结果显示,因石墨烯在稀释液中保存,而稀释液主

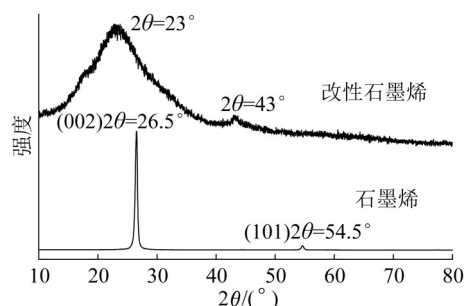


图 3 石墨烯改性前后的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectrum of graphene before and after modification

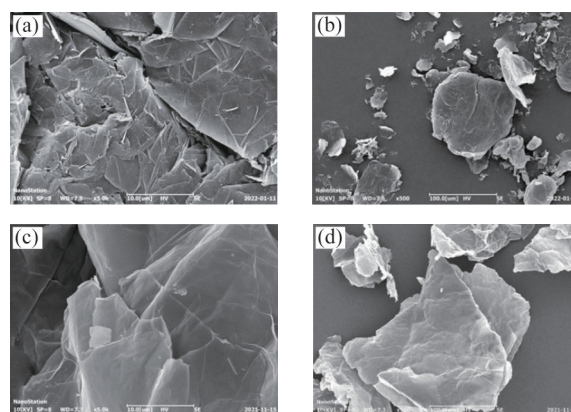


图 4 石墨烯(a,b)和改性石墨烯(c,d)的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of graphene (a,b) and modified graphene (c,d)

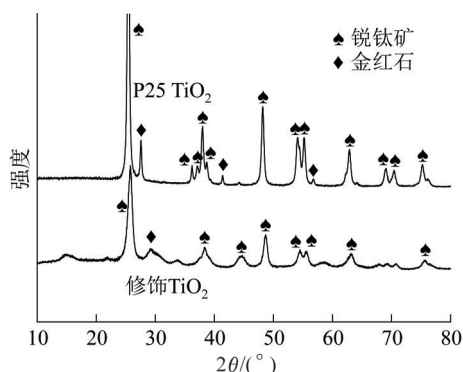
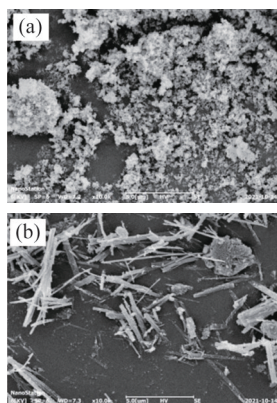
要成分为薄荷茶和蓖麻叶,洗涤过程中可能有杂质残留,所以 1 791.3 cm^{-1} 出现茶多酚和蓖麻碱分子结构中的 C=O 收缩振动峰,2 117.1 cm^{-1} 处为其他杂质峰;改性后这些峰全部消失,表明其已被氧化,新增其他峰,分别为羟基、羧基等含氧基团,改性后,石墨烯表面穿插了一些含氧基团。由图 4 可见,石墨烯呈现片状结构,片层结合紧密,部分区域可观察到堆积现象;改性后的石墨烯呈现明显的薄片状,片层较大、较薄,透明,未发生团聚现象,层状结构得到充分舒展。

综上,石墨烯经改性后层状结构更加舒展,表面引入的氧原子诱导晶格缺陷产生,理论上改善了石墨烯的性能,使得改性石墨烯有望成为性能优异的 TiO₂ 载体材料。

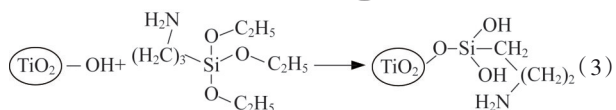
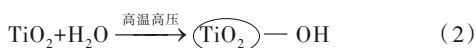
2.2 TiO₂ 表征

对修饰前后的 TiO₂ 进行表征,结果如图 5、图 6 所示。

由图 5 可见:TiO₂ 基线平稳,表现出良好的结晶

图5 修饰前后TiO₂的XRD谱图Fig. 5 XRD spectrum of P25 TiO₂ and modified TiO₂图6 TiO₂(a)和修饰后TiO₂(b)的SEM照片Fig. 6 SEM images of TiO₂(a) and modified TiO₂(b)

度;修饰的TiO₂特征衍射峰变宽,峰强变弱,但基线仍平稳,与TiO₂有类似的混晶结构,主要为锐钛矿,有少量金红石。红外表征结果显示:TiO₂未发现吸收峰,表明TiO₂表面没有功能反应基团;修饰后的TiO₂在918.7 cm⁻¹处出现Ti—O—Si的峰^[14],是由于水热法处理后TiO₂表面发生如式(2)所示的反应,硅烷醇(硅烷偶联剂水解后的产物)与TiO₂表面羟基发生缩合反应[见式(3)],从而在TiO₂表面引入氨基。由图6可见,TiO₂团聚松散且分布不均,修饰后的TiO₂呈棒状或管状,部分端部有突起,可能是TiO₂表面接枝氨基丙基硅氧烷的缘故。

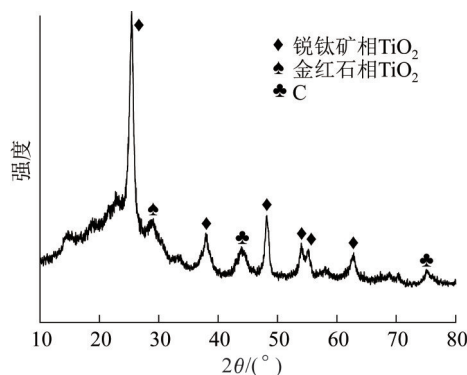
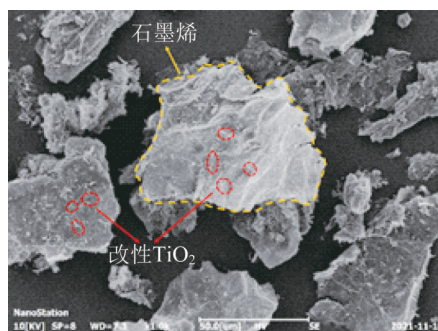


综上表明,P25 TiO₂经过修饰后,晶型仍保持混晶结构,颗粒状变为管状或棒状,有望克服团聚现象,同时引入羟基和氨基,理论上应有好的光催化

活性。

2.3 改进TiO₂催化剂表征

按照1.2中的直接混合法制备复合材料并进行表征,结果如图7、图8所示。

图7 改进TiO₂光催化剂的XRD谱图Fig. 7 XRD spectrum of improved TiO₂ catalyst图8 改进TiO₂光催化剂的SEM照片Fig. 8 SEM image of improved TiO₂ catalyst

由图7可见,改进TiO₂光催化剂仍保持原来的晶型,有碳相、锐钛矿和金红石TiO₂。其在1 259.6、2 916.7 cm⁻¹处仍保留修饰TiO₂的特征吸收峰,但在2 323.9 cm⁻¹处出现酯基特征峰^[15],表明石墨烯表面羧基与TiO₂表面羟基之间发生酯化反应;由于改性石墨烯表面引入带负电荷的含氧基团,TiO₂表面引入带正电荷的氨基,两者之间存在静电引力^[16],借助静电引力和酯化反应的协同作用,TiO₂成功接枝在石墨烯表面。由图8可见,TiO₂均匀分布在片状结构石墨烯的表面。

2.4 改进TiO₂对萘普生的光降解效果

2.4.1 光降解动力学

按1.3方法进行暗吸附、光降解及猝灭实验,考察制备的光催化剂对水中萘普生的降解活性,如图9(a)所示。

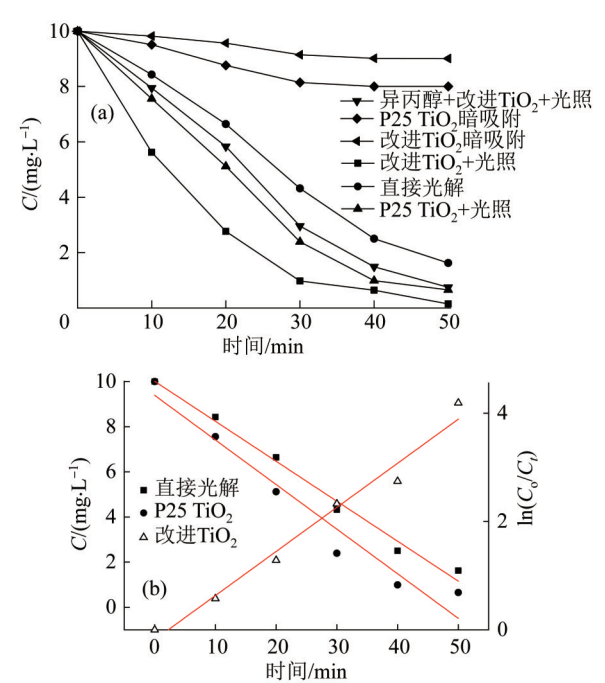


图9 萘普生随时间的变化(a)及光降解动力学(b)

Fig. 9 Changes of naproxen with time (a) and photodegradation kinetics (b)

由图9(a)可见:P25 TiO₂与改进TiO₂对萘普生均有吸附效果,其中改进TiO₂的吸附作用更强;在氙灯照射下,P25 TiO₂对萘普生的光降解作用不明显,而改进TiO₂的光降解作用非常明显;异丙醇可抑制这种促进作用,而异丙醇是·OH猝灭剂^[17],表明在氙灯光照条件下,改进TiO₂产生了·OH,萘普生的降解也包含了·OH的氧化作用。

光降解动力学研究如图9(b)所示。在直接光解和P25 TiO₂光降解中,以C对t作图,基本成直线,表明萘普生直接光解及P25 TiO₂存在时,反应呈零级动力学;改进TiO₂存在时,以ln(C₀/C_t)对t作图,成直线,表明此时的降解反应符合一级动力学。分别以零级、一级反应模型计算动力学常数,如表1所示。

表1 萘普生光降解动力学参数				
Table 1 Photodegradation kinetic parameters of naproxen				
样品	速率常数	50 min时的降解率/%	反应级数	相关系数(R ²)
直接光解	0.177 1 mg/(L·min)	83.8	0	0.986
P25 TiO ₂	0.197 6 mg/(L·min)	93.5	0	0.944
改进TiO ₂	1.084 8 min ⁻¹	98.5	1	0.972

由表1可见,改进TiO₂对萘普生在50 min时的光降解率为98.5%,表明改进TiO₂能有效降解水中的萘普生。

2.4.2 光降解产物毒性

发光菌毒性实验结果如图10所示。

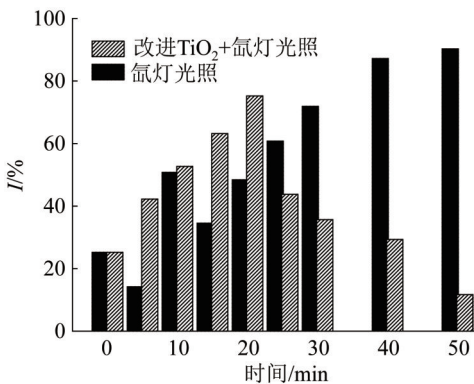


图10 降解过程中发光抑制率的变化情况

Fig. 10 Change of bioluminescent inhibition rate during degradation process

由图10可见,母体(萘普生)的发光抑制率为25.23%,降解过程中,随着产物的生成,反应体系毒性发生变化:直接光解过程中,体系毒性先略降低,后持续升高,表现出较大的毒性,这是由于反应初始阶段产物种类及量较少,而随着反应进行,产物种类增多,数量不断积累,毒性增强,反应50 min后发光抑制率为90.27%,表明萘普生直接光解会生成具有更高风险的中间产物;改进TiO₂在氙灯光照下,体系的发光抑制率先升高后降低,再稍微升高,后持续降低,50 min后发光抑制率为11.67%,表明体系的毒性减弱,可能是萘普生被完全矿化的缘故。

2.4.3 改进TiO₂光催化降解萘普生的机制

综上,改进TiO₂光降解水中萘普生的机制作用大致如下:

(1) 直接光解。氙灯光照时,萘普生分子吸收光子转变为激发态的NPX*,由光化学第二定律〔见式(4)〕可知,在波长约340 nm的光的作用下,分子中的醚键最先断裂(键能最小)并进一步分解,这时降解作用主要源于萘普生对光子的直接吸收;由于这部分光子较少,直接光解速率较低,矿化程度也较低,体系中生成大量中间产物,由2.4.2可知,此时体系毒性较母体的增强,发生如式(5)所示的反应。

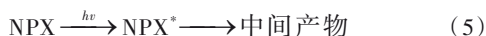
$$E=N_0h\nu=N_0hc/\lambda \tag{4}$$

式中: N_0 ——阿伏伽德罗常数;

h ——普朗克常数;

ν ——光的频率;

c ——光速。



(2) 吸附作用。由非均相光催化理论可知,只有萘普生吸附在 TiO_2 表面时才被降解。 TiO_2 在水中易发生堆积而团聚成块,降低吸附能力,且团聚会屏蔽对光子的有效吸收。当反应体系加入改进 TiO_2 时,由 2.3 可知 TiO_2 具有更好的分散性,且颗粒状的 TiO_2 经修饰转变为棒状或管状,表面积增加,这些因素均有利于 TiO_2 克服自身易团聚的缺陷;尤其是与 TiO_2 接枝的石墨烯还具有 π - π 堆积特性,易吸附具有苯环结构的萘普生^[7],因此改进 TiO_2 对萘普生有更好的吸附性能。尽管该吸附作用看起来只是将体系中的萘普生转移至催化剂表面,但其是催化降解得以发生的控制步骤^[1,11]。

(3) 催化降解。根据 $\lambda_g = 1240/E_g$ 计算,体系中加入改进 TiO_2 后,在氙灯光照下会吸收 387.5 nm 的光,激发产生具有活性的 e^- - h^+ 。实验前通入 N_2 驱除了体系中的溶解氧, e^- 不能与 O_2 反应生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$;但由 2.4.1 可知, h^+ (氧化电位 3.0 V) 可将吸附在 TiO_2 表面的 H_2O 、 OH^- 氧化为 $\cdot\text{OH}$,同时由 2.2 可知修饰 TiO_2 表面也含有丰富的 $\cdot\text{OH}$; $\cdot\text{OH}$ 具有强氧化性,能将萘普生分子中的大多数化学键^[18] 如 C—H 键、C—C 键、C—O 键及苯环结构,通过加和、取代、开环等反应使其全部或接近全部矿化,此时体系毒性较母体的减弱。改进 TiO_2 表现出的催化活性主要是由于产生大量 $\cdot\text{OH}$ 。

(4) 协同机制。应注意到,如果没有石墨烯的协同, TiO_2 光照产生的电子与空穴极易复合,降低活性。而改进 TiO_2 显著的催化降解效果,得益于 TiO_2 与石墨烯之间的协同机制:①石墨烯改性后分散性提高,使接枝在其上的 TiO_2 分散性良好,避免团聚,更有效地吸收光能量;②吸附作用是催化降解得以发生的控制步骤,石墨烯具有 π - π 堆积特性,易吸附具有苯环结构的萘普生^[7],使更多萘普生吸附于 TiO_2 表面;③改进石墨烯的导电性更强,接枝在其上的 TiO_2 在光照下产生的 e^- 部分及时传递给石墨烯^[19],有效避免 e^- - h^+ 复合,显著改善 TiO_2 催化性能。

2.4.4 改进 TiO_2 的循环稳定性

以萘普生为目标物,反应时间设定为 50 min,重复实验 5 次,考察改进 TiO_2 催化活性的稳定性,结果如表 2 所示。

表 2 改进 TiO_2 的循环稳定性

重复次数/次	1	2	3	4	5
降解率/%	100	95.1	89.5	83.4	77.3

由表 2 可见,改进 TiO_2 光催化剂对萘普生的降解表现出较好的稳定性。重复使用的后 4 次降解率有所降低,主要是由催化剂流失引起,而非 TiO_2 接枝在石墨烯表面不牢、脱落所致,也不是催化剂失活,因为前后两次降解率下降与催化剂流失量之间紧密相关($R^2=0.997$),表明改进 TiO_2 光催化降解萘普生具有稳定活性。

3 结论

(1) TiO_2 经修饰后仍保持混晶结构,其表面引入羟基,由颗粒状转变为棒状或管状,利于 TiO_2 催化活性提高;石墨烯经改性协同 TiO_2 具有更好的吸附性能,表面引入的氧原子可诱导晶格缺陷产生,本身也具有更强的电子传导能力;修饰 TiO_2 与改性石墨烯之间存在静电引力及发生酯化反应,成功接枝在石墨烯片层结构上,得到一种改进 TiO_2 光催化剂。

(2) 氙灯光照时,改进 TiO_2 催化剂可通过直接光解、吸附及光催化机制,有效降解水中的萘普生,反应 50 min 可将 10 mg/L 萘普生接近完全矿化。直接光解更多地萘普生转化为毒性更大的中间产物;改进 TiO_2 改变了降解路径,产物的生物毒性较母体低。改进 TiO_2 催化剂的催化活性即使重复使用 5 次后仍保持稳定,有效解决 P25 TiO_2 光催化降解萘普生时易团聚、活性低等问题,但其易流失问题尚需进一步研究。

参考文献

- [1] 林龙利,刘国光,杨敏建,等. 负载型 TiO_2 纳米管对水体中萘普生光催化作用[J]. 环境工程学报, 2016, 10(5): 2201-2206.
LIN Longli, LIU Guoguang, YANG Minjian, et al. Photocatalysis of naproxen in water over TiO_2 nanotube supported on polyurethane membrane [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(5): 2201-2206.
- [2] 刘富华. Ag 改性 PVA/SrTiO₃/TiO₂ 光催化材料来增强其光催化性能[J]. 工业水处理, 2022, 42(7): 125-132.
LIU Fuhua. Preparation and performance of Ag modified PVA/SrTiO₃/TiO₂ photocatalytic materials [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(7): 125-132.
- [3] 陈一凡,唐晓宁,张彬,等. TiO_2 @SiO₂ 复合材料的制备及其光催化与抗菌性能的研究[J]. 无机材料学报, 2019, 34(12): 1325-

- 1333.
- CHEN Yifan, TANG Xiaoning, ZHANG Bin, et al. TiO₂@SiO₂ composites: Preparation and photocatalytic antimicrobial performance[J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(12): 1325-1333.
- [4] 李桂菊, 张朕, 李弘涛, 等. 铁掺杂二氧化钛负载空微球光催化剂制备及应用[J]. 工业水处理, 2017, 37(7): 66-69.
- LI Guiju, ZHANG Zhen, LI Hongtao, et al. Preparation of Fe-doped TiO₂-coated hollow microspheres photo-catalyst and its application[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(7): 66-69.
- [5] 王振松, 李海松. K₂S₂O₈ 掺杂 TiO₂ 光催化深度处理色素生产废水[J]. 工业水处理, 2020, 40(2): 55-58.
- WANG Zhensong, LI Haisong. Degradation of pigment production wastewater via a K₂S₂O₈-doped TiO₂ photocatalyst [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(2): 55-58.
- [6] 刘芳, 樊丰涛, 吕玉翠, 等. 石墨烯/TiO₂ 复合材料光催化降解有机污染物的研究进展[J]. 化工学报, 2016, 67(5): 1635-1643.
- LIU Fang, FAN Fengtao, LÜ Yucui, et al. Research progress on photocatalytic degradation of organic pollutants by graphene/TiO₂ composite materials[J]. CIESC Journal, 2016, 67(5): 1635-1643.
- [7] 张申平, 王艺蒙, 葛宇, 等. 基于孔材料的多元复合光催化剂降解抗生素[J]. 化工进展, 2021, 40(6): 3287-3299.
- ZHANG Shenping, WANG Yimeng, GE Yu, et al. Degradation of antibiotics by porous composite photocatalyst [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(6): 3287-3299.
- [8] 陈春明, 陈中华, 曾幸荣. 热还原法制备氧化石墨烯/TiO₂ 复合材料及其光催化性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(16): 16152-16156.
- CHEN Chunming, CHEN Zhonghua, ZENG Xingrong. Synthesis of graphene oxide/titanium dioxide composite material by thermal reduction method and its photocatalytic activity [J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(16): 16152-16156.
- [9] 裴福云, 徐慎刚, 刘应良, 等. 染料敏化二氧化钛-石墨烯杂化材料光催化水分解制氢[J]. 化工学报, 2013, 64(8): 3062-3069.
- PEI Fuyun, XU Shengang, LIU Yingliang, et al. Photocatalytic hydrogen evolution from water by dye-sensitized titania/graphene nanocomposite[J]. CIESC Journal, 2013, 64(8): 3062-3069.
- [10] LIANG Yongye, WANG Hailiang, SANCHEZ CASALONGUE H, et al. TiO₂ nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials[J]. Nano Research, 2010, 3(10): 701-705.
- [11] 黄仲涛, 耿建铭. 工业催化[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2006: 38-57.
- HUANG Zhongtao, GENG Jianming. Industrial catalysis[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 38-57.
- [12] LIGHTCAP I V, KOSEL T H, KAMAT P V. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. Storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide [J]. Nano Letters, 2010, 10(2): 577-583.
- [13] KAMAT P V. Graphene-based nanoarchitectures. anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(2): 520-527.
- [14] LI Zhijie, HOU Bo, XU Yao, et al. Comparative study of sol-gel hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(5): 1395-1405.
- [15] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2000: 332-339.
- NING Yongcheng. Structural identification of organic compounds and organic spectroscopy [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2000: 332-339.
- [16] LEE J S, YOU K H, PARK C B. Highly photoactive, low bandgap TiO₂ nanoparticles wrapped by graphene[J]. Advanced Materials, 2012, 24(8): 1084-1088.
- [17] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/O⁻ in Aqueous Solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(2): 513-886.
- [18] 李善君, 纪才圭. 高分子光化学原理及应用[M]. 2版. 上海: 复旦大学出版社, 2003: 257-258.
- LI Shanjun, JI Caigui. Principle and application of polymer photochemistry [M]. 2nd ed. Shanghai: Fudan University Press, 2003: 257-258.
- [19] ZHANG Xin, LENG Zihan, GAO Mingxia, et al. Enhanced hydrogen storage properties of MgH₂ catalyzed with carbon-supported nanocrystalline TiO₂ [J]. Journal of Power Sources, 2018, 398: 183-192.
- [作者简介] 林龙利(1974—), 博士, 教授. E-mail: dgwhlin@126.com.
- [收稿日期] 2023-03-21(修改稿)