

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201808070

可见光辐照下三维 N-TiO₂/Ti 网状 光催化体系降解 DMP

付 亮¹, 贾玉红¹, 尤 宏^{1,2}, 国 谦¹, 李维国¹

(1. 哈尔滨工业大学(威海) 海洋科学与技术学院, 山东 威海 264209;

2. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090)

摘 要: 为在可见光 LEDs(visible light LEDs, vis-LEDs) 辐照下实现邻苯二甲酸二甲酯(Dimethyl phthalate, DMP) 的有效去除, 通过向电解液中加入尿素的一步阳极氧化法在钛网表面制备 N-TiO₂/Ti 网状光催化剂, 并将 N-TiO₂/Ti 网以多层叠加的方式布置于反应器内对 DMP 进行降解. 采用场发射扫描电子显微镜、能量色散 X 射线光谱、X 射线衍射光谱、X 射线光电子能谱以及紫外-可见漫反射吸收光谱等分析方法对 N-TiO₂/Ti 网进行表征. 结果显示: N 元素主要以取代氮形态参与到晶格构成中, 且未引起 TiO₂ 纳米管的表面形貌和晶型结构改变; 由 Tauc/David-Mott 公式计算得 N-TiO₂/Ti 网的禁带宽度约为 2.76 eV, 吸收带边红移至 449 nm, 可见光吸收性能明显增强. N-TiO₂/Ti 板等价拉伸成 3 层叠加的 N-TiO₂/Ti 网后, DMP 的降解率提高了 7.5%; 当叠加 5 层 N-TiO₂/Ti 网时, 降解率趋于稳定, 相比 N-TiO₂/Ti 板对 DMP 的降解率提升了 25.7%; 偏酸或偏碱性条件下, 均有利于 DMP 的降解; 外加 H₂O₂ 可以明显促进 DMP 的降解, 但 H₂O₂ 在单独使用以及可见光辐照下均无法实现对 DMP 的有效降解.

关键词: 三维; 氮掺杂; 钛网; 可见光 LED; 邻苯二甲酸二甲酯

中图分类号: O643.36; TB383.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2019)10-0171-07

Photocatalytic degradation of DMP using 3-D stacked N-TiO₂/Ti mesh under visible light

FU Liang¹, JIA Yuhong¹, YOU Hong^{1,2}, GUO Qian¹, LI Weiguo¹

(1. College of Marine Science and Technology, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, Shandong, China;

2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: To achieve effective removal of Dimethyl phthalate (DMP) under visible light LED (Vis-LED), N-TiO₂/Ti network catalyst was prepared on the surface of titanium mesh by one-step anodic oxidation of adding urea to electrolyte solution, and the DMP was degraded by multiple layers of N-TiO₂/Ti mesh superposed in a reactor. The N-TiO₂/Ti mesh was characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS). Results show that N element mainly participated in the form of substituted nitrogen, and both surface morphology and crystal structure of the TiO₂ nanotubes were not changed. The forbidden band width of the N-TiO₂/Ti mesh calculated by the Tauc/David-Mott formula was about 2.76 eV, and the absorption band edge was extended to 449 nm, where the visible light absorption performance was significantly enhanced. After the N-TiO₂/Ti foil was equivalently stretched into 3 layers of N-TiO₂/Ti mesh, the degradation rate of DMP increased by 7.5%. When 5 layers of N-TiO₂/Ti mesh were superposed, the degradation rate of DMP tended to be stable and it increased by 25.7% compared with that of Ni-TiO₂/Ti plate. Partial acidity or alkaline was beneficial to the degradation of DMP. The addition of H₂O₂ could promote the degradation of DMP, but H₂O₂ could not effectively degrade DMP under single use and visible light irradiation.

Keywords: 3-D; nitrogen-doped; Ti mesh; visible light LED; Dimethyl phthalate

收稿日期: 2018-08-16

基金项目: 城市水资源与水环境国家重点实验室自主课题
(2016DX12)

作者简介: 付 亮(1993—), 男, 硕士研究生;

尤 宏(1961—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 尤 宏, youhong@hit.edu.cn

邻苯二甲酸二甲酯(DMP)常用作塑胶类产品的增塑剂, 以及润滑剂、去污剂和化妆品等的生产^[1], 其对人体健康的危害是一个慢性过程, 可导致人体的生殖机能受损并使内分泌系统紊乱^[2]. 此外, DMP 在自然环境中性质稳定、存留时间长且有

较强的生物富集毒性,其水解半衰期可达 20 年左右^[3]. 因此,中国已将 DMP 列入环境优先控制污染物名单.

与粉末型光催化剂和固载型光催化剂相比, TiO_2 纳米管具有更大的比表面积、更好的电子传输通道和对污染物分子的吸附能力,并被逐步应用到难降解有机污染物的处理中^[4]. 由于 TiO_2 的禁带宽度 ($E = 3.2 \text{ eV}$) 较宽,只有在紫外光 ($\lambda < 387 \text{ nm}$) 下才能表现出光催化活性. 需要对 TiO_2 进行改性研究以拓宽其光谱响应范围. 目前,对 TiO_2 的改性研究主要集中在非金属掺杂方面,其中,研究最为广泛的是 N 掺杂改性^[5]. TiO_2 中掺杂 N 后, N 2p 轨道和 O 2p 轨道的杂化能有效地窄化 TiO_2 的禁带从而引起可见光催化活性. 由于 N 和 O 的原子半径相近且电离能较小, N 掺杂引起的晶格畸变小,也不会产生大量的电子复合中心^[6-7]. 与钛板上生成的二维结构 TiO_2 纳米管不同,钛网基底表面的 TiO_2 纳米管可以垂直钛丝呈各向生长,从而收集来自不同方向的光辐射^[8]. 有研究报道,在钛网上生长的 TiO_2 纳米管的光催化活性优于钛板^[9].

近年来,随着 LED 技术的不断发展,其发光效率进一步提高,且 LED 属于冷光源,具有较长的使用寿命^[10]. 与光催化中常用的氙灯^[11] 和荧光灯^[12-13] 相比,LED 的能量损耗小,响应速度快,光能转换率高且有较好的光谱纯度,具有非常良好的应用前景^[14]. 此外,LED 尺寸小、结构紧密的特点也为设计节省空间的光催化设备提供了可能^[15].

本文制备了具有可见光催化活性的 N- TiO_2/Ti

网状光催化剂,并在光催化反应器内建立了三维叠加的 N- TiO_2/Ti 网状光催化体系,在 Vis-LED 辐照下实现了对 DMP 的降解,研究了 N- TiO_2/Ti 网状光催化体系的光催化活性.

1 实 验

1.1 材料与试剂

钛网(开孔 $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 梗宽 0.1 mm , 厚度 0.1 mm)购自河北安平县匡瑞金属丝制品有限公司; Vis-LEDs (中心波长 430 nm , 额定功率 20 W) 购自中山市光圣半导体科技有限公司. 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)、乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)、氟化铵(NH_4F)、氢氟酸(HF)、硝酸(HNO_3)等试剂均为分析纯.

1.2 催化剂的制备

一步阳极氧化法制备 N- TiO_2/Ti 网的流程见图 1. 将面积为 $100 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 的钛网先分别用丙酮和去离子水超声清洗 10 min , 之后用酸洗液 ($V(\text{HF}): V(\text{HNO}_3): V(\text{H}_2\text{O}) = 1: 4: 5$) 化学抛光 10 s . 使用“尿素/ NH_4F /乙二醇/ H_2O ”的有机电解液体系,其中尿素和 NH_4F 质量分数分别为 0.4% 和 0.2% , 含水量为 2% (体积分数). 以钛网为阳极, 不锈钢板作阴极, 在 40 V 的恒电压下氧化 60 min . 将制得的 N- TiO_2/Ti 网放入马弗炉中, 在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温煅烧 2 h , 得到相应相转变的 N- TiO_2/Ti 网. 作为对比, TiO_2/Ti 网在不含尿素且其他因素相同的条件下制备, N- TiO_2/Ti 板与 N- TiO_2/Ti 网的制备条件一致.

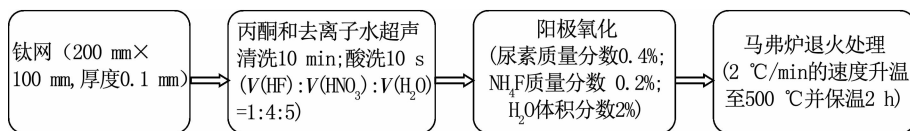


图 1 N- TiO_2/Ti 网的制备流程

Fig. 1 Flow chart of preparation of N- TiO_2/Ti mesh

1.3 催化剂的表征

采用场发射扫描电子显微镜 (MERLIN Compact, 德国 Zeiss 公司)、X 射线衍射仪 (D/max 2700, 丹东浩元公司)、X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB 250 XI, 美国 Thermo Fisher 公司) 以及紫外-可见漫反射吸收光谱仪 (UV-2550, 日本岛津公司) 等对 TiO_2/Ti 网和 N- TiO_2/Ti 网进行表征分析. N- TiO_2/Ti 网的瞬态光电流通过电化学工作站 (CHI660, 上海辰华仪器有限公司) 在三电极体系中进行测试, 以铂丝作对电极、 Ag/AgCl 电极为参比电极, 采用 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 做电解质溶液.

1.4 光催化降解实验

在图 2 光催化反应器中进行 DMP 的光催化降解实验, 反应溶液总量为 500 mL . 反应开始前将放入 N- TiO_2/Ti 网 (单层面积 $20 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$) 的 DMP 溶液置于黑暗环境中 30 min 以实现吸附/解吸平衡. 反应器两侧的石英窗尺寸为 $20 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, 石英玻璃窗外部 5 mm 处安置 Vis-LEDs 光源. DMP 溶液的 pH 通过 1 mol/L 的 H_2SO_4 或 NaOH 调节. 通过加入 1 mmol/L H_2O_2 研究其对 DMP 降解的影响. 此外, 其他实验均在 pH 为 7、DMP 初始质量浓度为 1 mg/L 且未加入 H_2O_2 的条件下进行. 通过高效液相色谱仪 (UltiMate-3000, 美国 Thermo

Fisher 公司)对 DMP 的残余质量浓度进行分析,使用 Agilent-C18 型色谱柱 (150 mm × 4.6 mm, 5 μm),检测波长 230 nm,柱温 30 ℃,以 V(乙腈):V(水) = 65:35 为流动相,进样量 20 μL,检测时间 15 min,平均出峰时间 4.674 min.

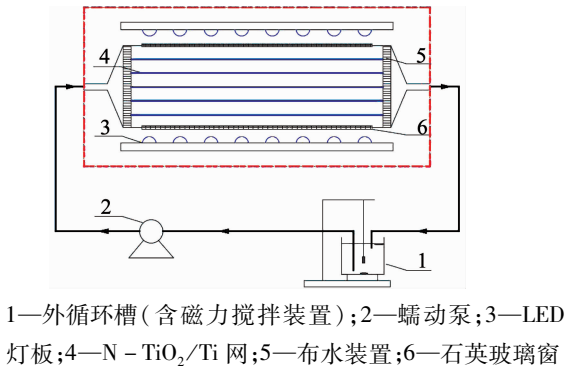


图 2 光催化反应器设计图

Fig. 2 Design of photocatalytic reactor

2 结果与讨论

2.1 N-TiO₂/Ti 网的表征与分析

2.1.1 表面形貌分析

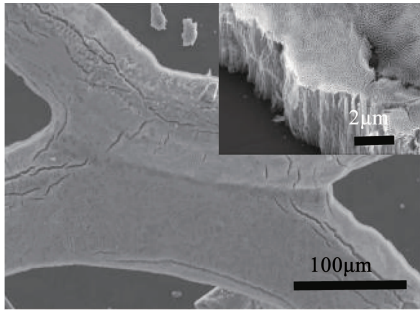
图 3(a)为 N-TiO₂/Ti 网的钛丝结构.可以看出,阳极氧化后的钛丝表面存在明显的沟槽,这是干燥时范德华力与毛细管力共同作用造成的^[16].此外,图 3(a)插图中显示的 N-TiO₂纳米管垂直钛基底生长且排列整齐,管长达 4.5 μm.图 3(b)、(c)分别为 TiO₂纳米管和 N-TiO₂纳米管.可以看出,二者直径均在 40 ~ 50 nm,说明 N 掺杂并未对 TiO₂纳米管的表面形貌产生破坏.

图 3(d)为 N-TiO₂/Ti 网的 EDX 分析结果.可以看出,N-TiO₂/Ti 网的表面存在 Ti、O、N、C 4 种元素,其中 N 元素平均质量分数和平均原子百分数分别达 3.76% 和 5.75%,说明非金属元素 N 成功掺杂进了 TiO₂纳米管中.由于氮前体为尿素,在阳极氧化过程中存在 C 元素掺杂^[17].由 EDX 分析也可以看出,N 和 C 的谱峰并不能完全分开,为排除测试样品中 C 元素的干扰,还需对 N-TiO₂/Ti 网作进一步 XPS 分析.

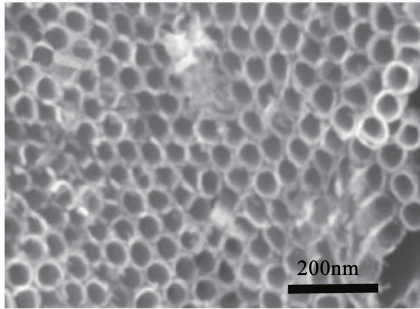
2.1.2 组成元素及价态分析

由图 4(a)的 TiO₂/Ti 网和 N-TiO₂/Ti 网的 XPS 全谱图可以看出,制得的样品中含有 Ti、O、N、C 4 种元素,这说明 N 元素成功掺杂进入 TiO₂纳米管.图 4(b)、(c)、(d)分别为 Ti 2p、O 1s、N 1s 的高分辨 XPS 谱图.图 4(b)、(c)显示 N-TiO₂/Ti 网中 Ti 和 O 的结合能相比 TiO₂/Ti 网分别提高了 0.39 和 0.45 eV,这是因为 N 的电负性较大,引起了 Ti 和 O 周围电子云密度变化^[18].密度泛函理论研究证实了 N 元素掺杂包含间隙氮和取代氮两种形式,在可

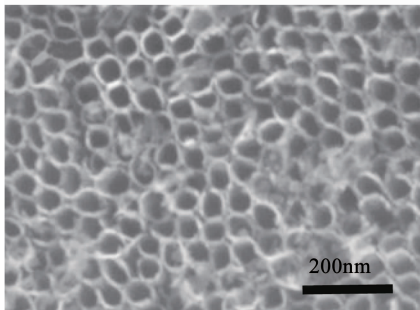
见光下取代氮比间隙氮更易产生光电子跃迁,因此,可见光催化活性更高^[19].由图 4(d)可以看出,N 1s 的拟合峰为 399.22 eV,且无其他拟合峰的出现,说明 N 元素在 TiO₂纳米管以 N³⁻形态存在^[20],即 N 元素取代了 TiO₂晶格中的 O 元素,形成了 N-Ti-O 的晶格结构.由图 4(d)也可以看出,在未加入尿素的电解液中制备所得的 TiO₂/Ti 网仍有 N 元素检出,这是由电解液中 NH₄F 引起的少量 N 元素掺杂导致的^[21].



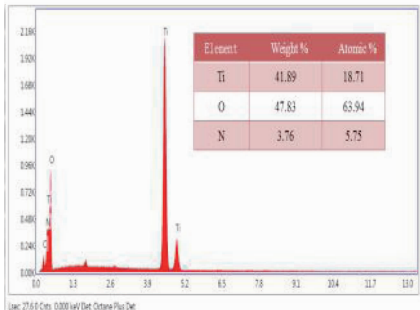
(a) N-TiO₂/Ti网丝 (插图为纵切图)



(b) N-TiO₂/Ti网的俯视图



(c) TiO₂/Ti网的俯视图



(d) N-TiO₂/Ti网的EDX谱图

图 3 TiO₂/Ti 网和 N-TiO₂/Ti 网的 FESEM 图及 EDX 谱图

Fig. 3 FESEM images and EDX spectra of TiO₂/Ti mesh and N-TiO₂/Ti mesh

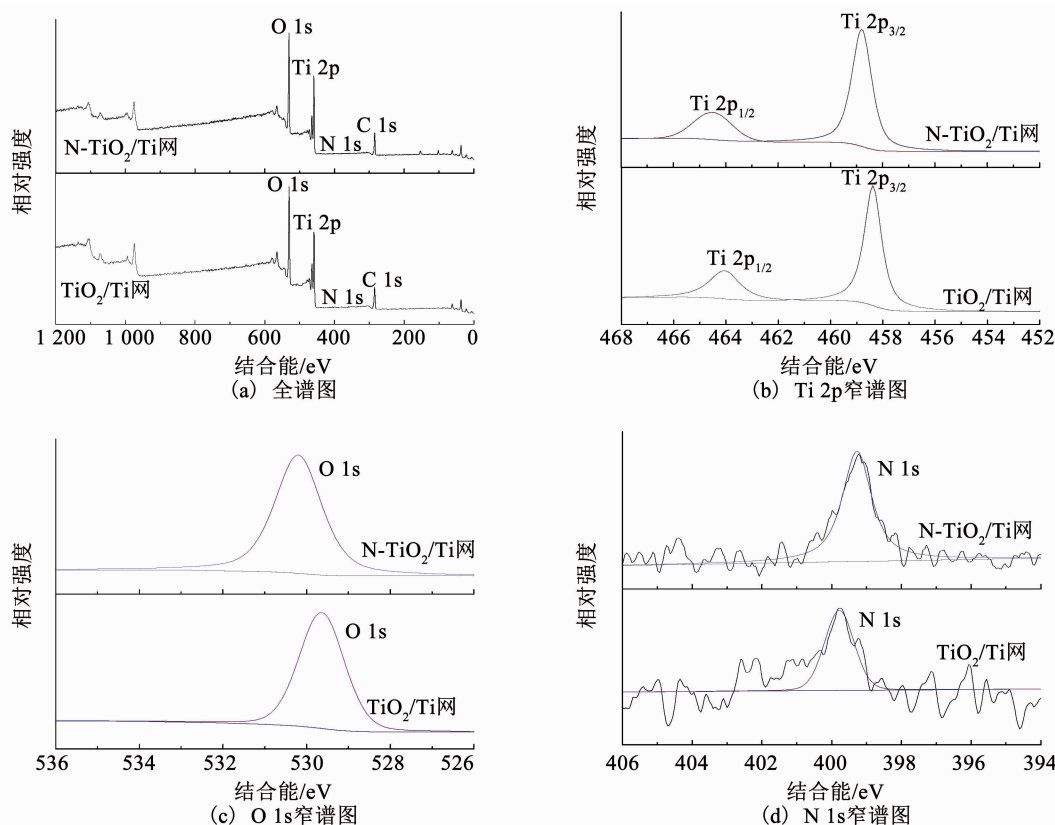


图 4 TiO_2/Ti 网和 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of TiO_2/Ti mesh and $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ mesh

2.1.3 晶型结构分析

图 5 为 TiO_2/Ti 网和 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网的 XRD 谱图。可以看出, TiO_2/Ti 网和 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网在相应位置的特征衍射峰对比基本一致, 无其他类型的衍射峰出现, 说明 N 掺杂并未明显改变 TiO_2 纳米管的晶型结构^[22]。值得注意的是, 图 5 中 $2\theta = 25.3^\circ$ 的 101 晶面的衍射峰强度有一定程度的提高, 这可能是由 N 元素参与晶格组成后使锐钛矿相在 101 晶面更加暴露导致的^[23]。此外, 图 5 中出现少量具有金红石晶相的特征峰, 说明在 500°C 热处理温度下制备所得 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网是以锐钛矿为主并掺杂有少量金红石结构, 由于金红石的禁带宽度低于锐钛矿, 二者的混晶结构具有更高的光催化活性^[24]。

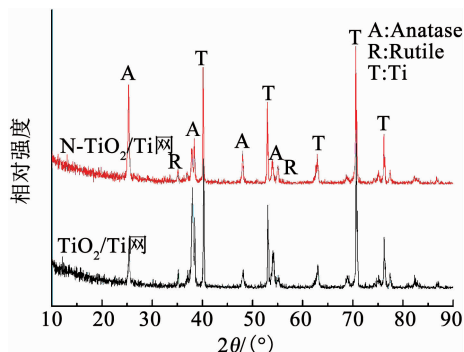


图 5 TiO_2/Ti 网和 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD spectra of TiO_2/Ti mesh and $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ mesh

2.1.4 光吸收性能分析

图 6(a) 为 TiO_2/Ti 网和 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网的 UV-vis DRS 谱图。可以看出, TiO_2/Ti 网和 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网都有明显且陡峭的吸收带边, 且 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网的吸收带边发生了明显的红移, 向更高波长处发生偏移。此外, 在 $200 \sim 380 \text{ nm}$ 的紫外光区, 二者的吸收强度基本相同, 说明 N 掺杂对 TiO_2 在紫外光区的吸收影响不大。利用式(1)所示 Tauc/David-Mott 公式^[25]计算 TiO_2/Ti 网和 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网的禁带宽度, 即

$$(ah\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g). \quad (1)$$

式中: h 为普朗克常数, ν 为振动频率, α 为吸收系数, E_g 为能带带隙, A 为比例常数, 指数 n 取 0.5 ^[26]。计算结果如图 6(b) 所示, 经过 N 掺杂后的 TiO_2 纳米管的禁带宽度从 3.12 eV 缩小到 2.76 eV , 对应光响应波长从 397 nm 红移至 449 nm , 这是由于 TiO_2 经 N 掺杂后, N 2p 和 O 2p 轨道发生交叠形成新的价带, 价带位置移向导带, 导致禁带宽度减小, 电子在光激发下由价带跃迁到导带的能量降低, 从而使 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网的吸收边向可见光方向红移^[27]。

2.1.5 可见光催化性能测试

图 7 对比了 3 层叠加时 TiO_2/Ti 网和 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网在可见光下的光催化活性。可以看出, $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网的可见光催化活性明显高于 TiO_2/Ti 网, 在可见

光下 TiO₂/Ti 网和 N-TiO₂/Ti 网对 DMP 的降解率分别为 7.9% 和 22.4%。由图 6 也可以看出, N-TiO₂/Ti 网的禁带宽度更窄, 对可见光的吸收能力更强, 因而可见光催化活性明显提高。

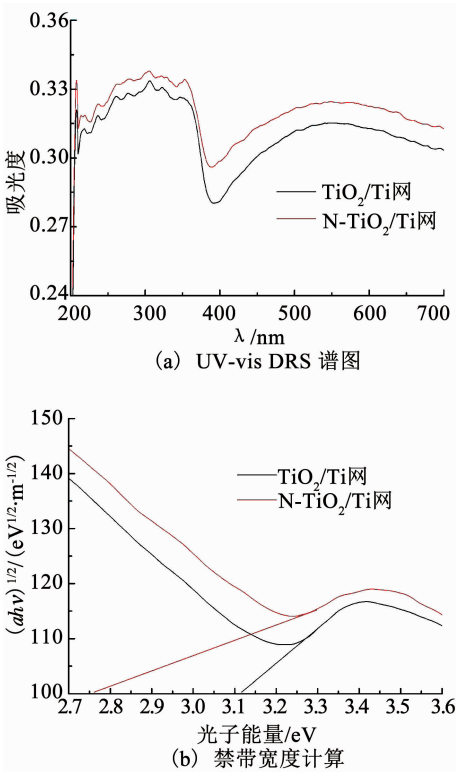


图 6 TiO₂/Ti 网和 N-TiO₂/Ti 网的 UV-vis DRS 谱图和禁带宽度计算

Fig. 6 DRS spectra of TiO₂/Ti mesh and N-TiO₂/Ti mesh as well as the calculation of forbidden band width

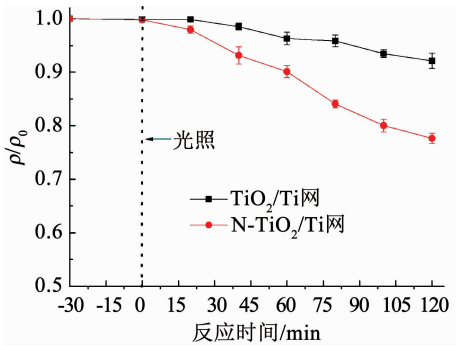


图 7 TiO₂/Ti 网和 N-TiO₂/Ti 网的可见光催化活性对比
Fig. 7 Comparison of visible light catalytic activity between TiO₂/Ti mesh and N-TiO₂/Ti mesh

2.2 N-TiO₂/Ti 网光催化降解 DMP 的影响因素

2.2.1 叠加层次的影响

经计算得出, 钛网的开孔面积约占总面积的 70%, 即同尺寸的钛板可拉伸成至少 3 层钛网。由图 8(a) 可以看出, 3 层叠加的 N-TiO₂/Ti 网对 DMP 的降解率相比 N-TiO₂/Ti 板提升了 7.5%。这是因为钛网在拉伸过程中形成的网格结构相比钛板增加了内侧面积, 其宏观受光表面积增大。此外, 钛网自身

的网格结构也允许光子可以透过并在反应体系内部发生反射、折射和散射等作用, 将未利用的光子传递到远离光源的反应区, 使光子-催化剂-污染物三者充分接触, 进而使反应体系内的光捕集效率和污染物传质效率得到提升。由图 8(a) 也可以看出, 当 N-TiO₂/Ti 网叠加至 5 层时, DMP 的降解率从 7.0% 提高到 39.6%, 相比 N-TiO₂/Ti 板提高了 25.7%。但当 N-TiO₂/Ti 网的叠加层次由 5 层增加到 7 层时, DMP 的降解率仅提升约 2%。这是因为随着叠加层次的提高, N-TiO₂/Ti 网之间的屏蔽效应增大, 光辐射透过率也无法提高。

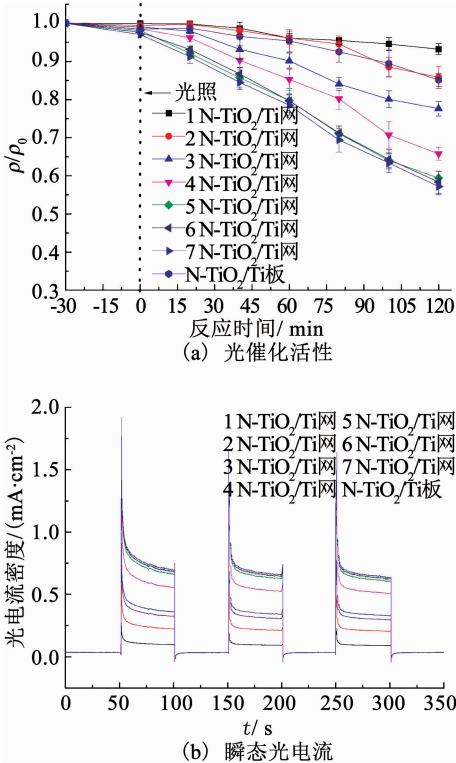


图 8 叠加层次对 N-TiO₂/Ti 网的光催化活性和瞬态光电流的影响

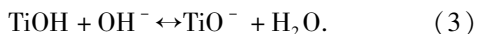
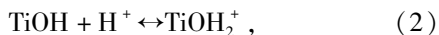
Fig. 8 Effect of stacking level on photocatalytic activity and photocurrent of N-TiO₂/Ti mesh

为了进一步理解 N-TiO₂/Ti 网的叠加对 DMP 降解效果的提升作用。图 8(b) 比较了不同叠加层次下 N-TiO₂/Ti 网瞬态光电流值。光电测试结果显示, 随着叠加层次的增加, N-TiO₂/Ti 网的瞬态光电流逐渐增加, 5 层叠加后的瞬态光电流基本稳定, 且 N-TiO₂/Ti 板的瞬态光电流低于 3 层叠加的 N-TiO₂/Ti 网, 这与图 8(a) 中 N-TiO₂/Ti 网光催化降解 DMP 的结果一致。且在多次光源开闭状态下, N-TiO₂/Ti 网的瞬态光电流显示出了很好的重复性。因此, 后续实验中以 5 层叠加的 N-TiO₂/Ti 网对 DMP 进行光催化降解研究。

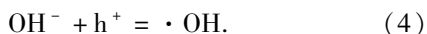
2.2.2 pH 的影响

pH 与催化剂的表面电荷及污染物吸附性能相

关,是影响光催化降解速率的重要因素^[28]. TiO_2 的等电点为 $\text{pH} = 6.4$, 其电离状态见式 (2) 和 (3)^[29-30]:



由图 9 可以看出,当 pH 由 7.08 降至 3.23 时, DMP 的降解率从 39.6 % 提高到 52.9 %; 当 pH 升至 11.21 时, DMP 的降解率提高到 56.5 %, 这说明在偏酸或偏碱性条件均有利于 DMP 的降解. 在酸性条件下, DMP 被电离并形成带负电的物质, 从而增强了在 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网表面的吸附作用, 加快了光催化降解速率; 而在碱性条件下降解率提高的原因是在高 pH 体系中, OH^- 与光生空穴会发生如下反应^[31]:



使反应体系内产生了更多的 $\cdot\text{OH}$, 因而 DMP 的降解率也得到提高.

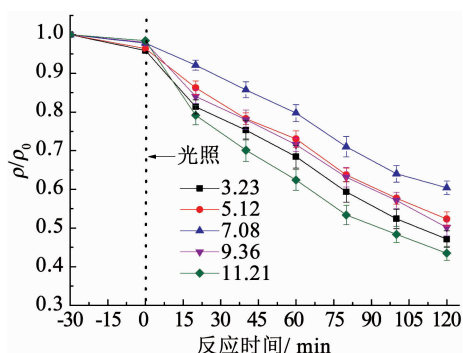


图 9 初始 pH 对 DMP 降解效果的影响

Fig. 9 Effect of initial pH on the degradation of DMP

2.2.3 外加 H_2O_2 的影响

由图 10 可以看出,单独的 H_2O_2 无法降解 DMP, 且 $\text{Vis-LEDs} + \text{H}_2\text{O}_2$ 的体系也无法对 DMP 实现有效降解, 这是因为 H_2O_2 只有在紫外光辐照下才会活化生成 $\cdot\text{OH}$ ^[32]. 在 H_2O_2 加入前后的 $\text{Vis-LEDs} + \text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网体系中, DMP 的降解率从 39.6 % 提高到 60.9 %. 根据 TiO_2 多相光催化反应机理可知,

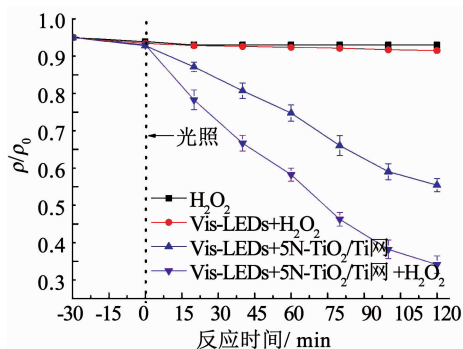
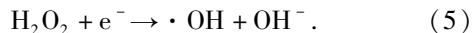


图 10 外加 H_2O_2 对 DMP 降解效果的影响

Fig. 10 Effect of H_2O_2 addition on the degradation of DMP

H_2O_2 是比 O_2 更好的电子受体^[33]. 加入 H_2O_2 的光催化体系会发生如下反应^[34]:



H_2O_2 作为电子受体不仅会减少电荷重组效应, 而且自身接受电子后也会生成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 从而增强体系的光催化活性, 加快对 DMP 的降解效率.

3 结 论

1) 采用一步阳极氧化法制备了 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网状光催化剂. N 掺杂未引起 TiO_2 纳米管表面形貌和晶型结构的显著改变; 由 Tauc/David-Mott 公式计算得 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网的禁带宽度为 2.76 eV, 吸收带边红移至 449 nm, 相比未掺杂 N 元素 TiO_2/Ti 网的可见光吸收性能明显增强.

2) 首次在光催化反应器内建立了三维叠加的 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网状光催化体系, 并将 Vis-LEDs 应用于可见光催化降解研究中. $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 板等价拉伸成 3 层叠加的 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网后, 由于光捕集效率和污染物传质效率的增加, DMP 的降解率提高了 7.5 %; 当叠加 5 层 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 网时, 降解率趋于稳定, 相比 $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}$ 板对 DMP 的降解率提升了 25.7 %.

3) 偏酸或偏碱性条件下, 均有利于 DMP 的降解; 外加 H_2O_2 可以明显促进 DMP 的降解, 表明 H_2O_2 是更好的电子受体, 并分解产生羟基自由基.

参考文献

- [1] JING W W, LI D Q, LI J, et al. Photodegradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV - TiO_2 in aqueous solution: Operational parameters and kinetic analysis [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2018, 15(5): 969. DOI: 10.1007/s13762-017-1471-3
- [2] FERGUSON K K, MCEL RATH T F, CHEN Y, et al. Urinary phthalate metabolites and biomarkers of oxidative stress in pregnant women: A repeated measures analysis [J]. Environmental Health Perspectives, 2015, 123(3): 210. DOI: 10.1289/ehp.1307996
- [3] JING Y, LI L, ZHANG Q, et al. Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with TiO_2 prepared by a hydrothermal method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(1/2): 40. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.132
- [4] PADIYAN D P, RAJA D H. Synthesis of various generations titania nanotube arrays by electrochemical anodization for H_2 production [J]. Energy Procedia, 2012, 22: 88. DOI: 10.1016/j.egypro.2012.05.215
- [5] ETACHERI V, SEERY M K, HINDER S J, et al. Highly visible light active $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ heterojunction photocatalysts [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(13): 3843. DOI: 10.1021/cm903260f
- [6] ASahi R, MORIKAWA T, IRIE H, et al. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9824. DOI: 10.1021/cr5000738
- [7] DEVI L G, KAVITHA R. A review on non metal ion doped titania for

- the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 140: 559. DOI:10.1016/j.apcatb.2013.04.035
- [8] LIU Z, ZHANG Q, ZHAO T, et al. 3-D vertical arrays of TiO₂ nanotubes on Ti meshes: Efficient photoanodes for water photoelectrolysis[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(28): 10354. DOI:10.1039/c1jm11072a
- [9] LIAO J, LIN S, ZHANG L, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange using a TiO₂/Ti mesh electrode with 3D nanotube arrays[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(1): 171. DOI:10.1021/am201220e
- [10] KIM H G, CUONG T V, NA M G, et al. Improved GaN-based LED light extraction efficiencies via selective MOCVD using peripheral microhole arrays [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2008, 20(13-16): 1284. DOI: 10.1109/LPT.2008.926870
- [11] DENG X, LIU J, LI X, et al. Kinetic study on visible-light photocatalytic removal of formaldehyde from air over plasmonic Au/TiO₂[J]. *Catalysis Today*, 2017, 281(3): 630. DOI:10.1016/j.cattod.2016.05.014
- [12] ZHANG X, LIU Q. Visible-light-induced degradation of formaldehyde over titania photocatalyst co-doped with nitrogen and nickel[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(15): 4780. DOI:10.1016/j.apsusc.2008.01.094
- [13] SONG K, MOHSENI M, TAGHIPOUR F. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review [J]. *Water Research*, 2016, 94: 341. DOI:10.1016/j.watres.2016.03.003
- [14] IBRAHIM M A S, MACADAM J, AUTIN O, et al. Evaluating the impact of LED bulb development on the economic viability of ultraviolet technology for disinfection [J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(4): 400. DOI:10.1080/09593330.2013.829858
- [15] JULKAPLI N, BAGHERI S, ABD HAMID S B. Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes[J]. *Scientific World Journal*, 2014(692307). DOI:10.1155/2014/692307
- [16] RUSTOMJI C S, FRANSEN C J, JIN S, et al. Dye-sensitized solar cell constructed with titanium mesh and 3-D array of TiO₂ nanotubes[J]. *American Chemical Society*, 2010, 114: 14537. DOI:10.1021/jp102299g
- [17] 李向清, 康诗钊, 唐韵秋, 等. 碳掺杂的二氧化钛纳米管的制备及其可见光催化性能[J]. *应用化学*, 2013(2): 178
LI X, KANG S, TANG Y, et al. Preparation and visible light photocatalytic activity of carbon doped titanium dioxide nanotubes [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2013(2): 178
- [18] ANTONY R P, MATHEWS T, AJIKUMAR P K, et al. Electrochemically synthesized visible light absorbing vertically aligned N-doped TiO₂ nanotube array films[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(12): 4491. DOI:10.1016/j.materresbull.2012.09.061
- [19] BISWAS S, SHAHJAHAN M, HOSSAIN M F, et al. Synthesis of thick TiO₂ nanotube arrays on transparent substrate by anodization technique[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(5): 668. DOI:10.1016/j.elecom.2010.03.002
- [20] SATHISH M, VISWANATHAN B, VISWANATH R P, et al. Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanocatalyst [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(25): 6349. DOI:10.1021/cm052047v
- [21] WANG C, WANG M, XIE K, et al. Room temperature one-step synthesis of microarrays of N-doped flower-like anatase TiO₂ composed of well-defined multilayer nanoflakes by Ti anodization [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(30560730). DOI:10.1088/0957-4484/22/30/305607
- [22] MAZIERSKI P, NISCHK M, GOLKOWSKA M, et al. Photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ nanotubes prepared by anodic oxidation: The effect of applied voltage, anodization time and amount of nitrogen dopant [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 196: 77. DOI:10.1016/j.apcatb.2016.05.006
- [23] 徐英操, 尤宏. 阳极氧化与化学放氮气结合的一步法 N 掺杂 TiO₂ 纳米管的制备、表征及光催化活性[J]. *功能材料*, 2015(10): 10110
XU Y, YOU H. Preparation, characterization and photocatalytic activity of N doped TiO₂ by anodic oxidation combination with chemical reaction release N₂ [J]. *Journal of Functional Materials*, 2015(10): 10110
- [24] AUGUSTYNSKI J. The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂ [J]. *Electrochimica Acta*, 1993, 38(1): 43. DOI:10.1016/0013-4686(93)80008-N
- [25] MURPHY A. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91(14): 1326. DOI:10.1016/j.solmat.2007.05.005
- [26] SENTHIL R A, THEERTHAGIRI J, SELVI A, et al. Synthesis and characterization of low-cost g-C₃N₄/TiO₂ composite with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation [J]. *Optical Materials*, 2017, 64: 533. DOI:10.1016/j.optmat.2017.01.025
- [27] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269. DOI:10.1126/science.1061051
- [28] WANG Y Z. Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension[J]. *Water Research*, 2000, 34(3): 990. DOI:10.1016/S0043-1354(99)00210-9
- [29] LI X Z, LI F B, FAN C M, et al. Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh photoelectrode[J]. *Water Research*, 2002, 36(9): 2215. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00440-7
- [30] NATARAJAN T S, THOMAS M, NATARAJAN K, et al. Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 169(1-3): 126. DOI:10.1016/j.cej.2011.02.066
- [31] PULIDO M E, GONZALEZ D O, DONA R J M, et al. Adsorption and photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol in TiO₂ suspensions. Effect of hydrogen peroxide, sodium peroxodisulphate and ozone [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2013, 455: 227. DOI:10.1016/j.apcata.2013.02.007
- [32] MOUSSET E, HUANG W V, FOONG Y K B, et al. A new 3D-printed photoelectrocatalytic reactor combining the benefits of a transparent electrode and the Fenton reaction for advanced wastewater treatment[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(47): 24951. DOI:10.1039/C7TA08182K
- [33] MURUGANANDHAM M, SWAMINATHAN M. Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, 81(4): 439. DOI:10.1016/j.solmat.2003.11.022
- [34] COLEMAN H M, VIMONSES V, LESLIE G, et al. Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO₂ based photocatalytic and H₂O₂/UV processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(3S1): 496. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.04.049