

张逊之,卢金锁,张志强,等.反向光催化氧化体系构建及效能研究:突破光衰减瓶颈的新途径 [J]. 中国环境科学, 2023,43(9):4568-4577.

Zhang X Z, Lu J S, Zhang Z Q, et al. Construction and efficiency analysis of reverse photocatalytic oxidation system: a novel pattern to overcome bottleneck of light attenuation [J]. China Environmental Science, 2023,43(9):4568-4577.

反向光催化氧化体系构建及效能研究:突破光衰减瓶颈的新途径

张逊之,卢金锁,张志强,杨 静,庞鹤亮* (西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西 西安 710055)

摘要: 针对传统光催化氧化技术应用范围极大地受到水体透光性与光能在水中衰减制约的缺陷,采用液相沉积法以石英为基底制备了高透光性 TiO_2 薄膜,并构建了一种新型的反向光催化氧化体系.以罗丹明 B(RhB)为目标物质,以其降解速率反应体系光催化性能,研究了薄膜制备参数和传质效率对体系降解率的影响.正反向光催化体系性能对比、降解的主要贡献者以及薄膜的稳定性.结果表明,反向光催化体系降解 10mg/L 的 RhB 过程符合准一级动力学模型.控制沉积温度 60℃ 沉积 1.5h,并且在 700℃ 下热处理 1h,能够得到光催化性能最佳的薄膜;反向光催化体系同样产生以羟基自由基($\cdot\text{OH}$)为主的活性物种,并在降解污染物时起主要的贡献作用;相比于传统正向照射光催化体系,在透光液体层较薄时,正向照射的降解速率相对较快,反之当液体层较厚时,反向光催化则更能体现优势;此外,以最适参数制备的 TiO_2 薄膜在反向光催化体系内循环应用时能保持稳定的光催化性能,该体系在透光性较差或光能衰减严重的水体处理领域中具备潜在的研究及应用价值.

关键词: 反向光催化; 水体透光性; 薄膜制备参数; 正反向效果对比

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)09-4568-10

Construction and efficiency analysis of reverse photocatalytic oxidation system: a novel pattern to overcome bottleneck of light attenuation. ZHANG Xun-zhi, LU Jin-suo, ZHANG Zhi-qiang, YANG Jing, PANG He-liang* (School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Shaanxi Province, Xi'an 710055, China). *China Environmental Science*, 2023,43(9): 4568-4577

Abstract: The traditional photocatalytic oxidation technology was greatly limited by water translucency and light energy attenuation. In this study, a high transmittance TiO_2 film was prepared by liquid phase deposition method, and an innovative reverse photocatalytic oxidation system was constructed. The Rhodamine B (RhB) was employed as the targeted pollutant, and the degrading speed was used to evaluate the performance of reverse photocatalytic oxidation system. The effects of film preparation parameters and mass transfer efficiency on degradation were explored, while the comparisons between forward and reverse photocatalytic systems were expounded. Moreover, the major contributors for RhB degradation and the stability of TiO_2 film were clarified. It was demonstrated that the RhB degradation process in reverse photocatalytic system obeyed pseudo-first-order kinetics. The TiO_2 film with the optimum photocatalytic performance was obtained at the following parameters: deposition temperature at 60 °C for 1.5h, heat treatment at 700℃ for 1h. The reverse photocatalytic system produced numerous active species (e.g. $\cdot\text{OH}$), which dominantly contributed to pollutant degradation. The traditional forward photocatalytic system presented significant degrading performance with thin transparent liquid layer, while the reverse photocatalytic system displayed satisfactory degrading performance with the thick transparent liquid layer. Additionally, stable photocatalytic performances were observed in the reverse photocatalytic system in the case of TiO_2 reuse. The proposed reverse photocatalytic system has potential research and application values in the field of water treatment with poor light transmittance.

Key words: reverse photocatalysis; light transmittance of water; film preparation parameters; comparisons of forward and reverse systems

自1972年东京大学Honda等^[1]发现光照条件下 TiO_2 电极能够分解水以来,世界各国科研人员开启了对半导体光催化材料的广泛研究.而1976年Carey等^[2]研究发现,在紫外照射下纳米 TiO_2 材料可使得难生物降解有机物多氯联苯脱氯,则正式开启了学者们将光催化氧化法作为一种难降解有机物处理手段而应用于环境保护领域的大门.光催化半

导体材料能够在特定波长光线的照射下将材料表面的 H_2O 、 O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 等活性自由基物质^[3]. $\cdot\text{OH}$ 因为具有一个孤立电子对,所以氧化能力很强,且反应过程无二次污染,是光催化氧化进程的

收稿日期: 2023-02-08

基金项目: 西安市青年人才托举计划(095920221346)

* 责任作者, 副教授, pangheliang00007@163.com

主要活性物质^[4-6].相比于传统的生物降解、表面吸附、离子交换等方法,半导体光催化技术具有其独特的优势,包括:能对有机物完全矿化,对近紫外或太阳光响应而使得能源清洁且能耗低,反应条件温和等^[6-7].

在众多半导体光催化材料之中, TiO_2 由于其无毒^[8]、催化活性高^[9]、化学稳定性好等特性^[10],已成为应用最广泛的光催化剂.然而,在 TiO_2 光催化技术的研究进程中,也逐渐暴露出了相当一部分问题.起初,对 TiO_2 的研究以纳米粉末为主,但 TiO_2 纳米粒子的粒径很小,投入待处理水体中易发生团聚现象,不仅会使粉末难以回收利用^[7],且团聚会极大地影响其表面性能,从而失去纳米材料的优势^[11].基于此种情况,自 1993 年将光催化剂涂覆到惰性载体上的想法出现后,近年来薄膜负载型光催化剂逐渐成为了人们研究的热点^[12].例如 Dong 等^[13]以聚氨酯海绵立方为载体,制备了一种 $\text{B-Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ 涂层薄膜,并耦合生物膜降解技术处理含抗生素环丙沙星的废水,使得总有机碳(TOC)的去除效率提高 20%以上.王轶等^[14]采用电化学法制备了一种氮掺杂 TiO_2 纳米管/还原氧化石墨烯的复合薄膜用以处理低浓度腐殖酸水样,通过动力学分析发现该复合膜比粉末去除率提升 4.2%,且分离回收和稳定性能显著提高. Covei 等^[15]以玻璃为基板,用喷雾法制得复合 $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-rGO}$ 薄膜,对苯酚和亚甲基蓝都体现出极好的光催化降解效果,且薄膜拥有自清洁能力.

然而目前光催化技术的应用领域却十分有限,主要在于饮用水深度处理,造纸工业、电镀工业、医药技术的废水处理以及空气净化当中^[16,17],其他领域则鲜有报道.这是由于传统的负载型光催化工艺是将催化膜固定于待处理水体中,光线需要透过水体才能接触到薄膜表面,从而产生自由基对污染物进行降解.上述各水体虽成分不同,但都拥有较好的透明度,能够保证光能被高效利用.且有研究指出,在一般情况下,紫外线也难以照射到 0.5m 深的水下^[16],水深每增加 15cm,光能衰减在 10 倍以上^[18].因此,目前光催化水处理领域中仍存在两大瓶颈:其一是对于透光性差的水体而言,光催化技术难以发挥作用;其二是即使在目前常见的应用领域中,也存在光衰减严重的问题,限制了光能的有效利用率.

为解决上述问题,本研究针对光线的穿透路径,

构建了一种“反向光催化氧化体系”.其原理是以透光性极佳的石英材料制成紫外光源的防水套管,并在石英套管的外表面沉积 TiO_2 薄膜,将之浸没于水体之中.由此光线只需穿透石英基底和 TiO_2 薄膜,到达膜-液交界面并产生氧化自由基,不再会被水体吸收衰减,由此便能够在一定程度上突破上述光催化技术的两大瓶颈.

本研究采用液相沉积法,在不同沉积温度、沉积时长、煅烧温度下制备了 TiO_2 薄膜.在此基础上,以典型的难生物降解有机物罗丹明 B(Rhodamine B, RhB)为例^[19],考察上述条件内反向光催化氧化体系的最佳制备参数;探究了传质效率对反向光催化体系降解污染物的效能影响;利用自由基掩蔽实验判定体系降解有机污染物的主要贡献者;并对比了同一条件下,正向和反向光催化的效果差异,凸显反向光催化氧化体系的优势所在,目的是为该技术处理实际水体提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 TiO_2 光催化薄膜的制备

TiO_2 光催化薄膜的合成方法参考了 Huang 等^[20]的研究成果.将含有 300mL $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (0.2M)的溶液与 300mL H_3BO_3 (0.8mol/L)混合以沉积 TiO_2 薄膜.以石英套管为基材,用无水乙醇、丙酮和去离子水依次超声波清洗后,将其垂直放置在沉积溶液中进行反应.沉积过程中控制不同的温度(50℃、60℃、70℃)与反应时间(1h、1.5h、2h),反应后用乙醇和去离子水冲洗湿膜,然后放入干燥器中 24h.最后将样品放置于马弗炉中在高温(600℃、700℃、800℃)下保持 1 小时(设置升温速率:5℃/min).

1.2 反向光催化反应装置及实验步骤

以 10mg/L RhB 溶液的降解速率为评价光催化性能的指标.采用两套实验装置(如图 1 所示),装置 1 用于评估反向光催化体系中,在不同参数条件下制备的 TiO_2 薄膜光催化性能.其材质是有机玻璃,尺寸为 $\phi 6 \times 27\text{cm}$ (有效容积 650mL),将 TiO_2 膜沉积于紫外灯石英套管的外侧^[21].开启紫外灯,进入光催化反应阶段.

采用反应装置 2 将传统正向光催化体系与本实验所构建的反向光催化体系进行对比.将薄膜沉积在容器内侧的底部,并按图 1(b)所示通过调整光源位置来切换正向和反向照射模式,探究了在不同液

层厚度情况下,正、反向光催化的效果差异.

实验选取的光源为 365nm 的无臭氧紫外灯(BL UVA,欧司朗,意大利),实验在黑暗条件下进行^[22].

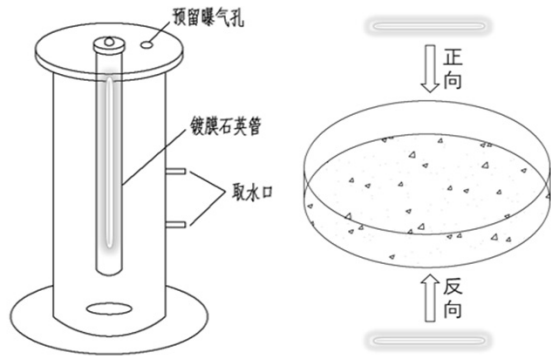


图 1 实验装置
Fig.1 The experimental device

1.3 分析方法

采用紫外可见分光光度计(UV-2600A,尤尼柯,美国)于 556nm 处测定 RhB 溶液的吸光度;采用紫外可见分光光谱仪(U-3900,日立,日本)检测薄膜在光源主波长范围内的平均透光率;使用总有机碳分析仪(multi N/C,耶拿,德国)测定有机物矿化程度;采用数字辐射计(LS123,林上,中国)测量紫外线强度.

2 结果与讨论

2.1 反向光催化体系 TiO₂ 薄膜制备参数优选评价

表 1 展示了薄膜制备参数,用紫外分光光谱仪检测了光源主波段(350nm~385nm)内各薄膜的平均透光率,结果如图 2 所示.在反向光催化体系中,TiO₂ 薄膜的透光性是最为重要的性能之一.与传统正向光催化不同之处在于 TiO₂ 由于本身会吸收紫外光,因此透光性过低会导致紫外光无法有效到达薄膜与水体接触面发挥作用;透光性过高则说明 TiO₂ 沉积不完全,仅以分散的岛核形式附着于基底表面,并且不具备良好的光催化性能^[23].

结果显示,在相同沉积温度下,随着沉积时间延长,透光率呈现下降趋势.相比之下沉积温度对透光率影响较大,提高沉积温度,薄膜透光率下降幅度扩大,这是由于提高沉积温度与沉积时间,增大了薄膜的厚度.而在相同的沉积温度与时间下,薄膜在紫外波段下的透光率随着煅烧温度升高而下降,其原因是升高热处理温度,TiO₂ 晶粒会随之长大,光子在经

过薄膜时散射与吸收作用增强,从而降低透过率.据此研究,薄膜透光率在 50%~70%的区间内能达到较为理想的效果.

表 1 不同 TiO₂ 薄膜制备参数
Table 1 Preparation parameters of variousTiO₂ films

编号	沉积温度(℃)	沉积时间(h)	煅烧温度(℃)
1	50	1	700
2		1.5	700
3		2	700
4	60	1	700
5		1.5	700
6		2	700
7	70	1	700
8		1.5	700
9		2	700
10	60	1.5	600
11		1.5	800

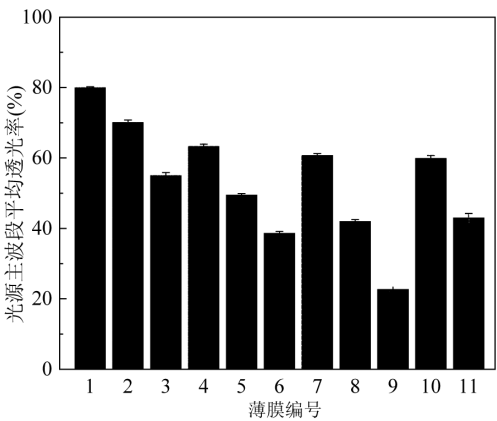
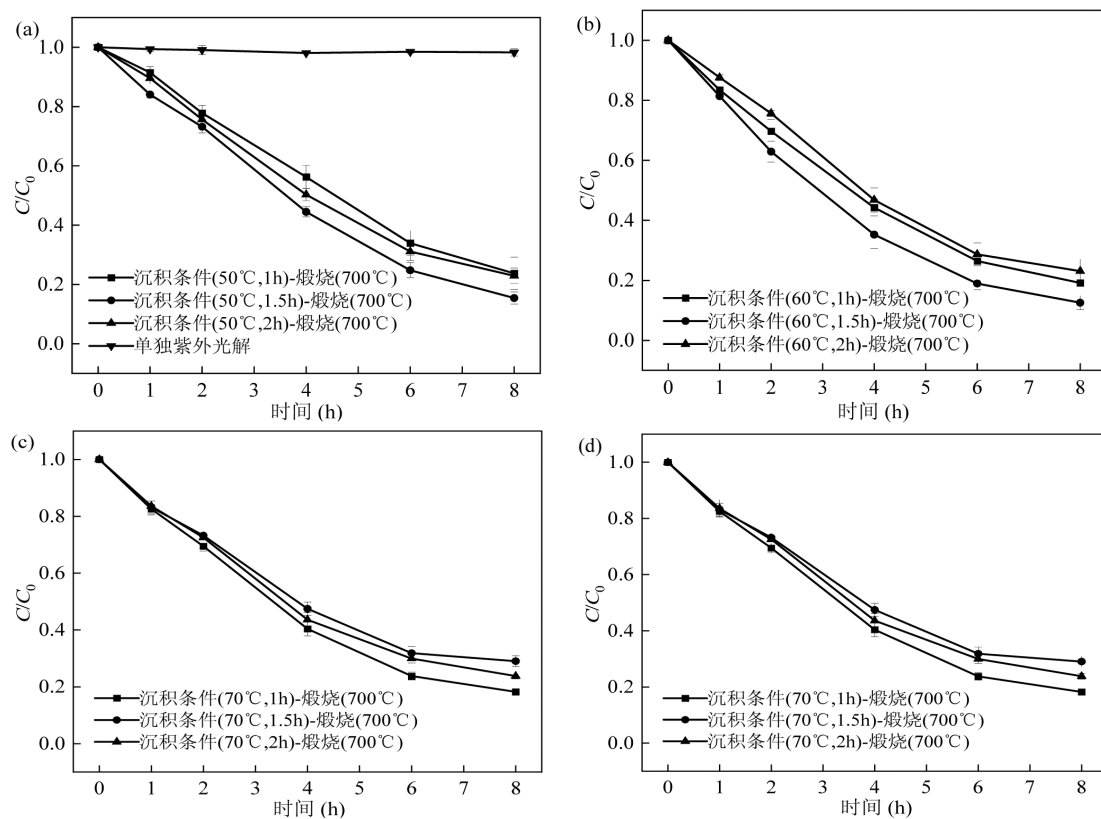
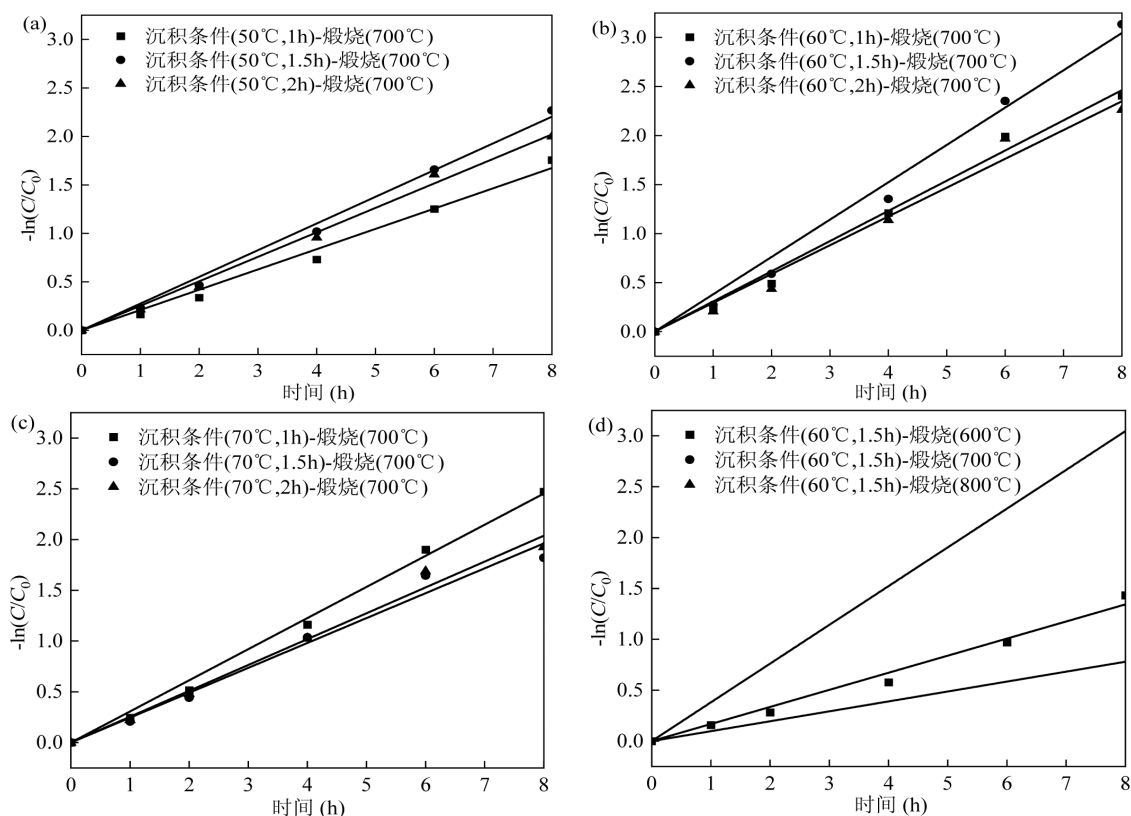


图 2 不同参数制备 TiO₂ 薄膜的紫外波段透光率
Fig.2 Transmittance of TiO₂ films with various preparation parameters at UV band

2.2 反向光催化体系对有机污染物降解效能与动力学分析

图 3 及图 4 是在不同工艺参数下制备 TiO₂ 薄膜对 RhB 的降解曲线及其动力学拟合^[24].图 3(a)显示,单独紫外照射无法起到降解作用.在同一沉积温度下制备的薄膜,催化性能差别并不显著.但当沉积时间达到 2h,反应结束后薄膜出现了部分肉眼可见的脱落剥离,而沉积时间在 1.5h 以内的薄膜外观依然保持光滑完整.上述现象说明过长的沉积时间将导致大部分 TiO₂ 以颗粒的状态附着于致密的氧化膜表面,在水流剪切力作用下容易脱落,即使光催化效果良好,也不具备实际生产价值.

图 3 TiO_2 薄膜在反向光催化体系中对 RhB 的降解曲线Fig.3 RhB degradation curve by TiO_2 film in reverse photocatalysis system图 4 TiO_2 薄膜在反向光催化体系中降解 RhB 的动力学曲线Fig.4 Dynamics curves of RhB degradation by TiO_2 films in reverse photocatalysis system

对各降解曲线进行一级速率常数计算分析,能更直观的反映各薄膜在反向光催化体系中的性能,其结果见表 2.

动力学分析显示, $\ln(C_t/C_0)$ 与处理时间具有良好的线性关系.由公式(1)可知, K 值越大,则反应速率越快.因此对比表格分析,在不同沉积温度与沉积时间条件下,最佳的参数应为 60℃,沉积 1.5h.随后我们进行了最佳煅烧温度的验证实验,将同一批次以相同参数制备的薄膜套管分别放入马弗炉中以 600℃、700℃、800℃煅烧,随后进行同样的降解实验,效果如图 3(d)及图 4(d)所示.煅烧温度的改变对降解速率的影响相比之下较为明显,700℃煅烧得到的 TiO₂ 薄膜拥有最优秀的光催化性能.表 2 中计算的一级动力学常数也得到了同样的结论.这一结果是符合预期的,700℃的热处理温度既能够得到结晶状态良好的锐钛矿型 TiO₂ 薄膜,又不会使晶粒过大

导致比接触面积减小,并使得电子-空穴对复合概率增大^[23].

表 2 不同参数 TiO₂ 薄膜降解 RhB 动力学分析
Table 2 Dynamics analysis of RhB degradation by TiO₂ films with different preparation parameters

编号	薄膜制备参数	降解一级动力学分析	
		K	R^2
1	50℃/1h-700℃	0.2092	0.9950
2	50℃/1.5h-700℃	0.2754	0.9978
3	50℃/2h-700℃	0.2525	0.9979
4	60℃/1h-700℃	0.3078	0.9960
5	60℃/1.5h-700℃	0.3808	0.9953
6	60℃/2h-700℃	0.2937	0.9922
7	70℃/1h-700℃	0.3067	0.9981
8	70℃/1.5h-700℃	0.2453	0.9922
9	70℃/2h-700℃	0.2547	0.9949
10	60℃/1.5h-600℃	0.1679	0.9938
11	60℃/1.5h-800℃	0.1075	0.9984

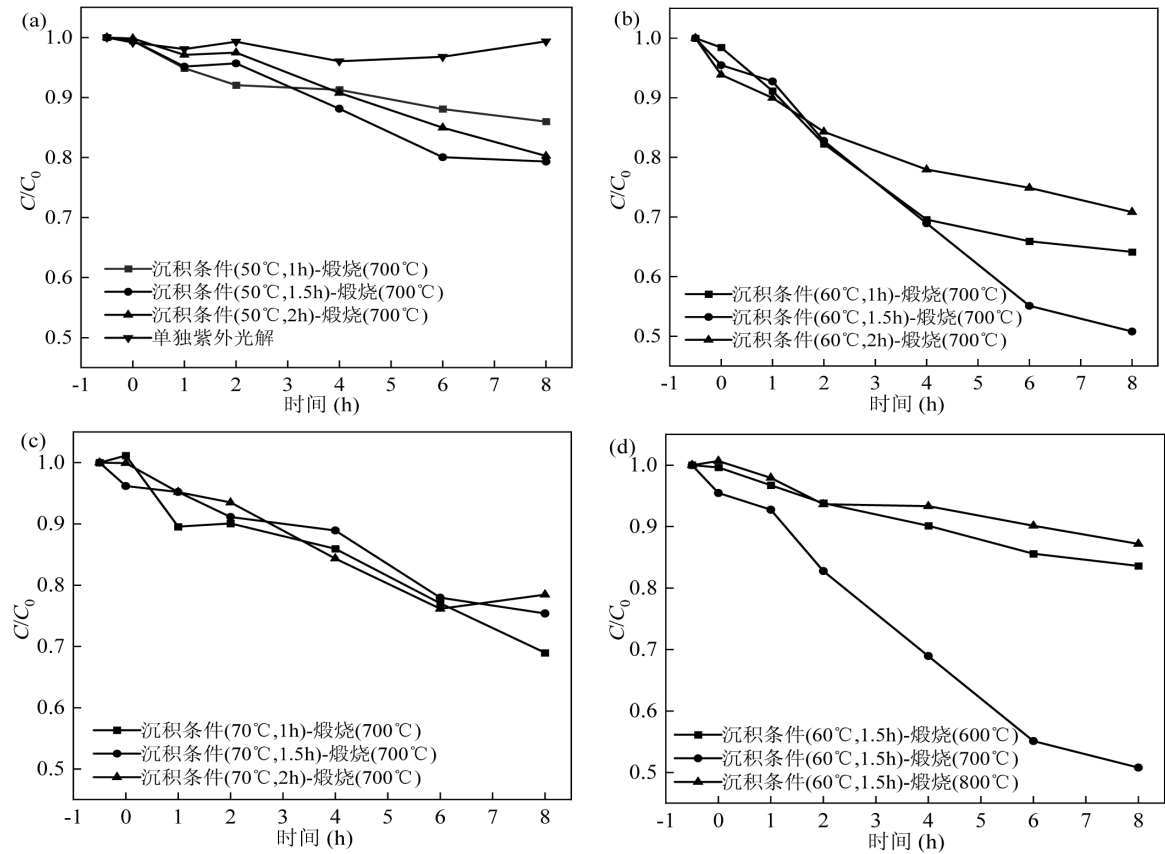


图 5 TiO₂ 薄膜在反向光催化体系中对 TOC 的去除率
Fig.5 The TOC removal efficiency by TiO₂ films in reverse photocatalysis system

与此同时将样品进行了总有机碳(TOC)检测,以分析其矿化程度,结果如图 5 所示.每组样品 TOC 都有明显降低,表明反向光催化体系对有机

污染物的降解不仅仅是普通化学过程,而是能够与传统的正向光催化一样进行矿化反应,将有有机物彻底转化为 CO₂ 和 H₂O.TOC 去除率与 RhB

降解趋势相似, K 值越大, 则水样 TOC 去除率也相对越高. 由图 5(b) 可知, 在 60°C 下沉积了 1.5h, 并于 700°C 热处理过后的 TiO_2 薄膜, 8h 内对样品 TOC 去除达到 49.2%.

2.3 传质效率对反向光催化体系降解污染物的影响

由于反向光催化体系采用负载型 TiO_2 光催化薄膜, 无法均匀分散于待处理水体中, 而光催化产生的电子-空穴对极易发生复合反应, 因此该体系需要使污染物与 TiO_2 薄膜不断充分交换接触, 从而提高活性物种与污染物的碰撞概率^[25]. 通过控制不同搅拌转速来探究传质效率对反向光催化体系降解污染物 RhB 的效能, 结果如图 6 所示. 机械搅拌能够显著提升该体系对 RhB 的降解速率, 即使以最低限速的 100rpm 进行搅拌, 8h 内 RhB 的降解率也比未进行搅拌提高了 41.63%. 提高搅拌速率, 降解率随之增大, 但此种规律在低转速下更为明显. 在高转速条件下, 当转速 300r/min 时, 其 8h 内降解率比 200r/min 仅提高了 3.82%. 而进一步提高转速, 降解曲线则几乎没有发生变化. 因此, 传质效

率对本实验构建的反向光催化体系的处理效能具有较大影响, 即在一定范围内, 降解速率随搅拌转速升高而增大, 但当转速达到一定数值后, 降解速率不再明显改变.

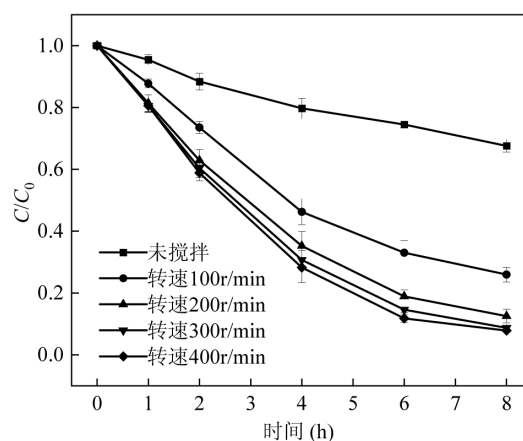


图6 反向光催化体系在不同搅拌速率下对 RhB 的降解效能
Fig.6 The RhB degradation efficiency by reverse photocatalytic system at different stirring rates

2.4 正、反向光催化体系性能对比分析

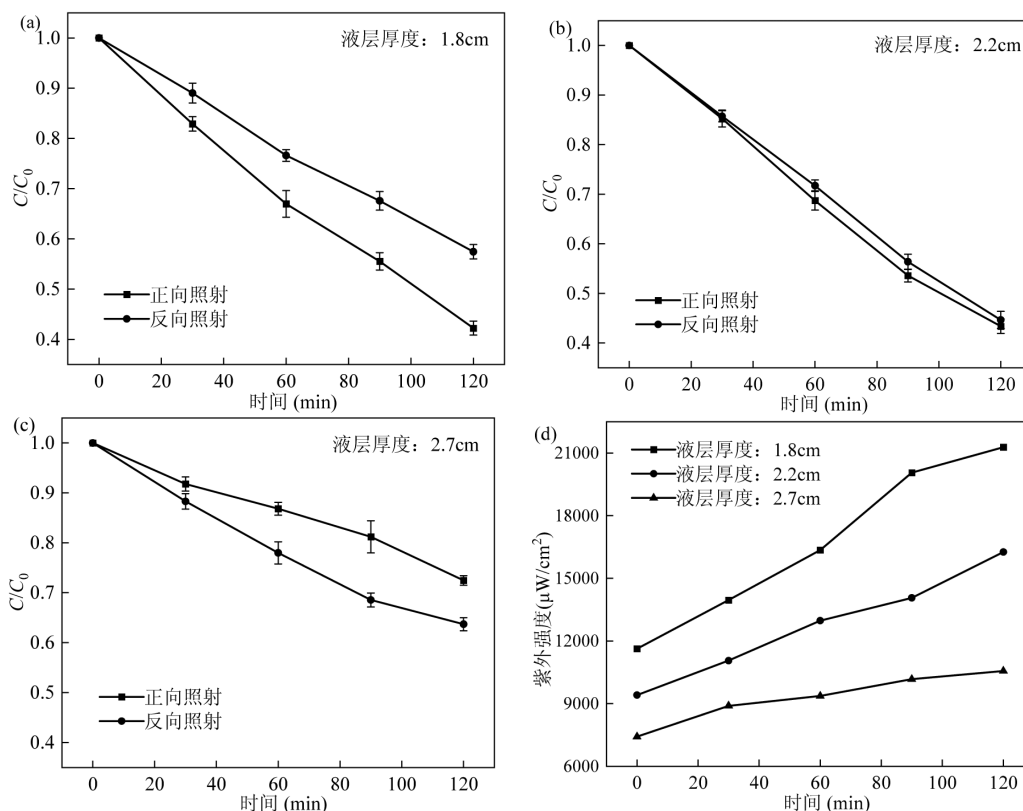


图7 不同液层厚度下正、反向光催化体系性能对比及各正向体系底部接收紫外辐射强度变化

Fig.7 The comparisons of forward and reverse photocatalysis systems at various liquid layer thicknesses and the variation of ultraviolet radiation intensity accepted at bottom of forward system

在目前广泛应用的正向光催化体系中,光能的主要损失来自于透过溶液时的吸收和折射^[26],而反向光催化体系的光能损失主要就仅来自于光能透过石英基底以及催化薄膜的损失,是相对固定的,因此能够从根本上避免上述问题。

为了进一步探究反向光催化体系的优越性,利用反应装置 2 进行不同液层厚度的正、反光催化效果对比实验,结果如图 7 所示。当反应器内溶液厚度较薄(1.8cm)时,正向光催化的效果要略好于反向光催化;加深水层厚度达到 2.2cm 时,发现正反向光催化降解效果相差无几;而进一步加深厚度,以 2.7cm 的水深实验,反向光催化的降解速率就要高于正向,其优势开始凸显出来。此外,通过手持式紫外强度检测仪测试了正向光催化过程中反应器底部所接收到的辐射强度,结果如图 7(d)所示。可以看到,当增大液层厚度时,反应装置底部的 TiO_2 薄膜受到的紫外辐射强度明显随之减弱,这推测就是增大液层厚度时正向照射的光催化体系降解效果下降的原因。而在反向光催化体系中,由于光能损失变化不大,到达薄膜-水体接触面的紫外辐射强度则不会发生较大改变。因此,反向光催化体系在水中透光层厚度较大情况下,对水体污染物降解效能更优秀。

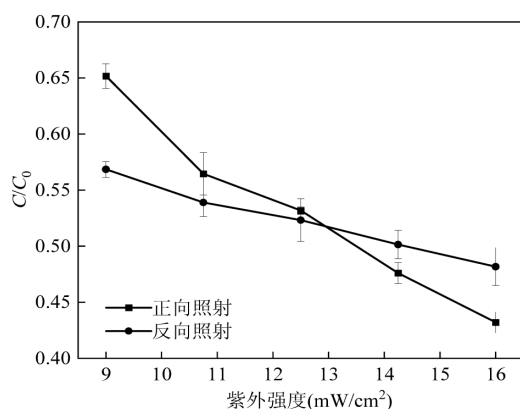


图 8 不同光强条件下正、反向光催化体系降解效率变化
Fig.8 Changes in degradation efficiency of forward and reverse photocatalytic systems at various light intensities

与此同时,本文探究了正、反向光催化体系在紫外辐射强度变化的条件下对应的光催化效率变化情况,结果如图 8 所示。可以看到,在体系中 TiO_2 光催化薄膜表面吸收到的紫外辐射强度较低的情况下,相同条件下反向光催化体系降解效率更高,这与图 7

所得的结果是相对应的。而随着光强的逐渐增加,反向光催化体系对 RhB 的降解效率变化幅度相对较小,体系降解率变化相对稳定。而传统正向照射光催化体系增速则更为显著,并且在光强超过某一限值之后,其效率高于反向光催化体系。由此可以推测的是,在实际水体处理的过程中,存在某一个工况点,在该时间点之前利用反向光催化体系效果更为理想,而该时间点之后则传统正向光催化效率更高。

2.5 反向光催化体系机制分析

为了探究反向光催化体系降解有机污染物的机制是否与传统正向光催化相同,都是产生活性物质将有机物污染物氧化降解,我们采用反应装置进行了自由基掩蔽实验。叔丁醇(TBA)、对苯醌(PBQ)及草酸钠被广泛认为分别是羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)以及光生空穴(h^+)的猝灭剂。在各实验组水体中分别加入一定量的上述猝灭剂,每种猝灭剂分别设置 0.1mmol/L 的低浓度与 5mmol/L 的高浓度进行实验,而对照组则不外加任何药剂^[27-29]。每组实验先后采用同一根沉积 TiO_2 薄膜的套管,对照组实验结束后,将套管超声清洗后再用于实验组。

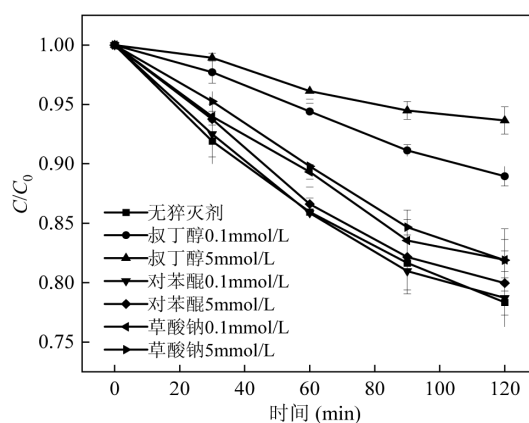


图 9 不同掩蔽剂种类及浓度条件下反向光催化体系对 RhB 的降解效能

Fig.9 RhB degradation efficiency by reverse photocatalytic system at various types and concentrations of masking agents

结果如图 9 所示,对照组反向光催化体系在 2h 内对 10mg/L 的 RhB 溶液降解率约为 21.65%。TBA 的加入对体系降解率抑制效果最强,0.1mmol/L 和 5mmol/L 的 TBA 分别抑制了 10.6%及 15.3%。相比之下,草酸钠的加入对于体系降解率的抑制效果不显著,低/高浓度均抑制了 3.5%左右。而 PBQ 则几乎没有起

到影响,且此二种猝灭剂分别在低浓度和高浓度的情况下对降解抑制效果都较为接近.上述结果表明,反向光催化体系产生以 $\cdot\text{OH}$ 为主的活性物质,并且在反应过程中对有机污染物的降解起主要贡献作用. h^+ 由于更易与 e^- 复合,较少直接参与污染物降解,因此起次要贡献作用,而 $\cdot\text{O}_2^-$ 则几乎不能起到有效作用.

反向光催化氧化体系的作用机制如图 10 所示:紫外光首先穿透光源外侧的石英套管与附着的 TiO_2 薄膜,在吸收紫外辐射后,光子会被转化为电子

-空穴对.其中在 TiO_2 价带上会形成高能电子(e^-),这是一种极不稳定的物质,分离之后它会穿越禁带而进入导带.这时价带上由于失去电子为了保持电荷平衡,就会产生带正电的光生空穴(h^+),这两种活性物质会分别向正负极逸散.而 TiO_2 的超亲水特性能够使得薄膜表面及空隙中吸附大量水分子与氧分子,并与逸散至薄膜-水体接触面的空穴、电子反应生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 等.这些活性自由基在搅拌传质过程中便能够实现对水体有机污染物的降解.

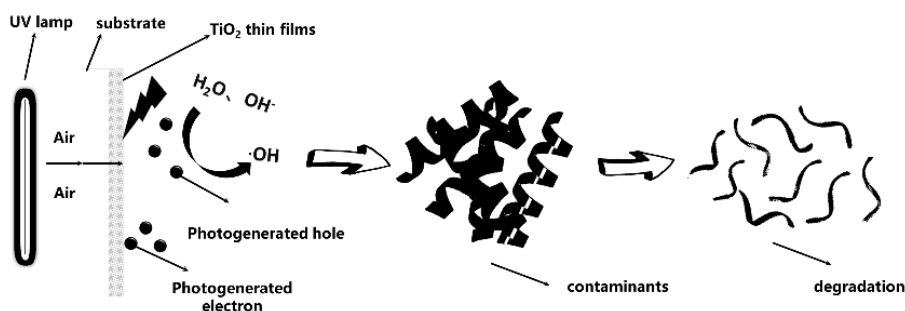


图 10 反向光催化体系作用机制

Fig.10 Mechanism of reverse photocatalysis system

2.6 反向光催化薄膜可重复使用性

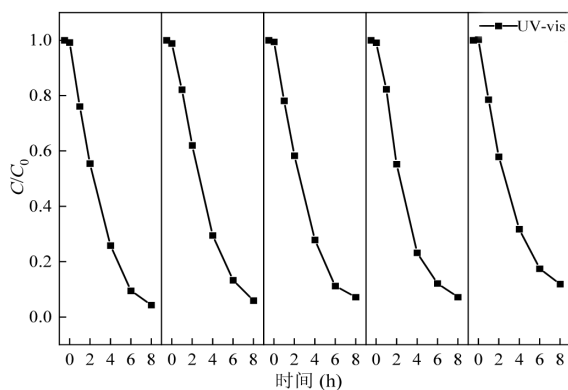


图 11 反向光催化体系 TiO_2 薄膜循环利用性能分析

Fig.11 The films recycling performance in reverse photocatalysis system

光催化材料的循环使用性能对其实际工程应用前景起决定性作用.因此为了进一步考察在反向光催化体系中液相沉积法制备的 TiO_2 薄膜稳定性,进行了 5 次完全相同的循环实验(采用最优工艺参数制备薄膜)^[30].每个运行周期结束后,将镀膜石英套管置于无水乙醇内超声 15min,洗去吸附于表面的有机污染物.如图 11 所示,经过五个运行周期后,该

体系的降解能效仅略微减弱,第四及第五个周期降解率分别比初始周期低了 2.9%和 7.5%.光催化薄膜性能下降的原因主要可以归为两点:一是少量 TiO_2 催化剂从薄膜上脱落损失;另一个原因则可能与循环使用后污染物在膜表面的吸附,而超声清洗无法完全将其脱除,导致的活性位点下降有关.综上,本实验所制备的光催化薄膜具有较好的稳定性,具备实际生产应用的潜力.

2.7 反向光催化体系应用前景分析

反向光催化氧化体系的成功构建一定程度上突破了光催化的应用局限,使光催化技术本身清洁环保,不产生二次污染,低能耗的优势得到进一步发挥.该体系为处理当前实际生活中透光性极差的水体提供了一种有效的新思路.例如针对黑臭河道水体溶解氧低、硫化物含量高的特点,该体系无需额外曝气,产生的 $\cdot\text{OH}$ 能够有效去除 S^{2-} 及腐殖质等,使水体恢复清澈;针对藻密度高的水体,体系能够有效避免藻细胞的趋光性,并以自由基破坏细胞的抗氧化酶体系,达到抑制藻类生长的目的;而对于活性污泥絮体,也能够促进胞外聚合物的解溶,带来巨大的经济与环境效益.

3 结论

3.1 采用液相沉积法制备的 TiO_2 薄膜并由此构建的反向光催化体系,对有机污染物具有良好的降解效果,且对污染物具备一定的矿化效果.通过动力学及矿化效率分析,在该体系中控制制备参数为 60°C 下沉积 1.5h,并在 700°C 下热处理 1h,能够达到最佳光催化性能.

3.2 传质效率对反向光催化体系降解污染物的效能具有较大影响,降解速率随搅拌转速升高而增大.且低转速(200r/min 以下)条件下效果显著,当转速达到 300r/min 以上,降解速率便不再随之发生明显改变.

3.3 正、反向光催化体系性能对比实验表明,反向体系在溶液透光层厚度较厚,对光能损耗较大的情况下比传统光催化具有优势,且其在 TiO_2 光催化薄膜表面吸收紫外光强变化的情况下,对污染物的降解效率更稳定,这与该体系的构建思路相吻合.

3.4 反向光催化体系与传统正向光催化体系一样产生以 $\cdot\text{OH}$ 为主的活性物质,并对污染物进行氧化降解,并且其中 $\cdot\text{OH}$ 是降解的主要贡献者.循环实验表明,本研究所构建的反向光催化体系表现出良好的稳定性和重复利用价值,五次循环后降解率仅下降 7.5%,在实际水处理领域中具有广阔的应用前景.

参考文献:

- [1] Fujishima Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972,238:37-38.
- [2] Tosine H M, Lawrence J, Carey J H. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions [J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 1976,16(6):697-701.
- [3] Kumar Patnaik R, Divya N. A brief review on the synthesis of TiO_2 thin films and its application in dye degradation [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023,72:2749-2756.
- [4] Liu H, Ma Y, Chen J, et al. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of VOCs by CO_2 -assisted synthesized mesoporous carbon confined mixed-phase TiO_2 nanocomposites derived from MOFs [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2019,250:337-346.
- [5] Kaewkam P, Kanchanapaetnukul A, Khamyran J, et al. UV-assisted TiO_2 photocatalytic degradation of virgin LDPE films: Effect of UV-A, UV-C, and TiO_2 [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022,10(4):108131.
- [6] Yu Y, Huang H. Coupled adsorption and photocatalysis of g- C_3N_4 based composites: Material synthesis, mechanism, and environmental applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,453:139755.
- [7] Lincho J, Zaleska-Medynska A, Martins R C, et al. Nanostructured photocatalysts for the abatement of contaminants by photocatalysis and photocatalytic ozonation: An overview [J]. *Science of The Total Environment*, 2022,837:155776.
- [8] Li J-Q, Zhou Z-W, Li X, et al. Synergistically boosting sulfamerazine degradation via activation of peroxydisulfate by photocatalysis of Bi_2O_3 - TiO_2 /PAC under visible light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,428(6):132613.
- [9] Mancuso A, Morante N, De Carluccio M, et al. Solar driven photocatalysis using iron and chromium doped TiO_2 coupled to moving bed biofilm process for olive mill wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,450(3/4):138107.
- [10] Yang L, Bai X, Shi J, et al. Quasi-full-visible-light absorption by $\text{D35-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ for synergistic persulfate activation towards efficient photodegradation of micropollutants [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019,256:117759.
- [11] Augugliaro V, Litter M, Palmisano L, et al. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2006,7(4):127-144.
- [12] Shan A Y, Ghazi T I M, Rashid S A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010,389(1/2):1-8.
- [13] Dong Y, Xu D, Zhang J, et al. Enhanced antibiotic wastewater degradation by intimately coupled B- $\text{Bi}_2\text{O}_4\text{Cl}$ photocatalysis and biodegradation reactor: Elucidating degradation principle systematically [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,445:130364.
- [14] 王 轶,陈 卫,耿楠楠.基于 TiO_2 /石墨烯的光催化材料降解腐殖酸 [J]. *中国给水排水*, 2020,36(9):83-88.
Wang Y, Chen W, Geng N-N. Degradation of humic acid by TiO_2 /graphene photocatalytic materials [J]. *China Water & Wastewater*, 2020,36(9):83-88.
- [15] Covei M, Perniu D, Bogatu C, et al. Photocatalytic composite thin films with controlled optical properties based on TiO_2 , WO_3 and rGO [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022,31:102075.
- [16] 赵文金,侯慧杰,刘 萍,等.负载型 TiO_2 光催化在污水处理中的应用 [J]. *功能材料*, 2019,50(1):1035-1046.
Zhao W J, Hou H J, Liu P et al. Loaded TiO_2 photocatalysis in wastewater treatment [J]. *Journal of Functional Materials*, 2019,50(1):1035-1046.
- [17] Rueda-Marquez J J, Levchuk I, Fernández Ibañez P, et al. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020,258:120694.
- [18] Autin O, Romelot C, Rust L, et al. Evaluation of a UV-light emitting diodes unit for the removal of micropollutants in water for low energy advanced oxidation processes [J]. *Chemosphere*, 2013,92(6):745-751.
- [19] Xu D, Ma H. Degradation of rhodamine B in water by ultrasound-assisted TiO_2 photocatalysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021,313:127758.
- [20] Huang J-J, Ww M-J, Hsu C-F, et al. Liquid phase deposition of titanium oxide film on stainless steel substrate [J]. *Surface and*

- Coatings Technology, 2014,259:346-351.
- [21] Kong H, Li H, Wang H, et al. Fe-Mo-O doping g-C₃N₄exfoliated composite for removal of rhodamine B by advanced oxidation and photocatalysis [J]. Applied Surface Science, 2023,610(4):155544.
- [22] Nasirian M, Mehrvar M. Photocatalytic degradation of aqueous Methyl Orange using nitrogen-doped TiO₂photocatalyst prepared by novel method of ultraviolet-assisted thermal synthesis [J]. Journal of Environmental Sciences (China), 2018,66:81-93.
- [23] 李建江.液相沉积法制备 TiO₂/Si 材料及其光催化性能 [D]. 苏州: 苏州大学, 2015.
- Li J J. TiO₂/Si Photocatalyst prepared by liquid phase deposition and its photocatalytic ability [D]. Suzhou University, 2015.
- [24] Elias M, Akter S, Hossain M A, et al. Fabrication of Zn₃(PO₄)₂/carbon nanotubes nanocomposite thin film via sol-gel drop coating method with enhanced photocatalytic activity [J]. Thin Solid Films, 2021,717: 138472.
- [25] 刘洋洋,顾宝珊,郑艳银,等.氧化石墨烯可见光催化能力的影响因素 [J]. 材料科学与工艺, 2018,26(4):80-87.
- Liu Y Y, Gu B S, Zheng Y Y et al. Influencing factors of visible light photocatalytic capacity of graphene oxide [J]. Materials Science and Technology, 2018,26(4):80-87.
- [26] 姚林飞.悬浮型和负载型光催化反应体系的研究进展 [J]. 轻工科技, 2012,7:45-46,49.
- Yao L-F. Progress in the study of suspension and loaded photocatalytic reaction systems [J]. Light Industry Science and Technology, 2012,7:45-46,49.
- [27] Ao X, Sun W, Li S, et al. Degradation of tetracycline by medium pressure UV-activated peroxymonosulfate process: Influencing factors, degradation pathways, and toxicity evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,361:1053-1062.
- [28] Cai A, Deng J, Xu M, et al. Degradation of tetracycline by UV activated monochloramine process: Kinetics, degradation pathway, DBPs formation and toxicity assessment [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,395:125090.
- [29] 李航,封磊,宋萍,等.Cu 改性石墨相氮化碳(g-C₃N₄)光催化灭活铜绿微囊藻的效能与机理研究 [J]. 环境科学学报, 2020,40(5): 1692-1702.
- Li H, Feng L, Song P, et al. The efficiency and mechanism for photocatalytic inactivation of microcystis aeruginosa by Cu-doped graphitic carbon nitride [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020,40(5): 1692-1702.
- [30] Hao B, Guo J, Zhang L, et al. Magnetron sputtered TiO₂/CuO heterojunction thin films for efficient photocatalysis of Rhodamine B [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022,903:163851.

作者简介: 张逊之(1997-),男,江苏无锡人,硕士研究生,主要研究方向为光催化水处理技术与应用.zxz19971031@163.com.