

PPy/TiO₂ 复合微球的制备 及其吸附-紫外光催化性能研究

李大军 罗 馨 邓雨佳 吴俏利

(湖南工学院安全与环境工程学院, 衡阳 421002)

摘 要 以盐酸为无机酸,采用原位聚合法制备出不同摩尔比的聚吡咯/二氧化钛(PPy/TiO₂)复合微球,以亚甲基蓝(MB)染料为目标污染物,考察了 PPy/TiO₂ 复合微球的吸附-紫外光催化性能以及影响因素。结果表明:制备 PPy/TiO₂ 复合微球的最佳条件为摩尔比 10:1,投加量为 1.5g/L;提高反应温度有利于光催化效率的提升,但对吸附量影响小;在酸性条件下废水中 MB 的去除效果优于中性和碱性条件下的去除效果;影响因素优化后,经 30min 吸附和 3h 紫外光催化处理,MB 的去除率可达 99.1%;PPy/TiO₂ 复合微球对 MB 和孔雀石绿这 2 种离子染料均有较高的去除率;紫外光催化降解 MB 的反应符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型;复合微球循环使用 20 次对 MB 的去除率依然可达到 92.7%以上,说明 PPy/TiO₂ 复合微球有极强的循环稳定性和应用潜力。

关键词 二氧化钛,聚吡咯,复合微球,吸附,紫外光催化

Study on preparation of PPy/TiO₂ microsphere and adsorption UV photocatalysis

Li Dajun Luo Xin Deng Yujia Wu Qiaoli

(School of Safety and Environmental Engineering, Hunan Institute of Technology,
Hengyang 421002)

Abstract Hydrochloric acid used as an inorganic acid, PPy/TiO₂ composite microspheres with different molar ratio were prepared by in situ polymerization. The adsorption of PPy/TiO₂ and the influencing factors were studied by using methylene blue (MB) dyes as the target pollutants. The results showed that the optimum molar ratio of PPy/TiO₂ was 10:1, and the optimum dosage was 1.5g/L. The improvement of reaction temperature was beneficial to the improvement of photocatalytic efficiency, but the effect on adsorption was small. MB removal efficiency was 99.1% after 30 minutes adsorption and 3h UV photocatalytic treatment. PPy/TiO₂ had high removal rates for both MB and MG. UV photocatalytic degradation of MB was consistent with the Langmuir-Hinshelwood kinetic model. MB removal rate was still up to 92.7% when cycling 20 times, indicating that PPy/TiO₂ microspheres had strong cycle stability and application potential.

Key words titanium dioxide, polypyrrole, composite microsphere, adsorption, UV photocatalysis

有机-无机纳米复合材料广泛应用于生物技术、医学、军事、化工、光电技术以及先进功能材料等领域^[1-3]。聚吡咯(PPy)是性能优异的杂环共轭型导电高聚物,因其吸附和再生性能好,环境性能稳定且拥有导体与半导体的特性,因此引起研究人员的关注,成为当前有机高分子材料的研究热点^[4-5]。纳米 TiO₂ 是目前最具有潜力的绿色环保型无机光催化剂,但因其存在光谱响应范围狭窄、易团聚及难回收

等问题,因此对纳米 TiO₂ 的研究正朝着光电池、掺杂、改性等热点方向扩展^[6]。将 PPy 和纳米 TiO₂ 进行复合生成 PPy/TiO₂ 微球,可使复合材料表现出优良的光电转换性能,具有极其广阔的应用前景^[7]。

目前国内外对 PPy 与 TiO₂ 复合的研究多集中在材料的复合技术、形貌结构与表征分析以及单一的性能鉴定方面,已取得一定研究进展。任学昌

基金项目:湖南工学院国家级大学生创新创业训练计划项目资助(201711528006);湖南工学院校级大学生研究性学习和创新性实验计划项目(HGDC1825);衡阳市科学技术发展计划项目(2015KJ31)

作者简介:李大军(1979-),男,硕士,副教授,研究方向为环境检测与污染治理技术。

等^[8]采用水热反应法在 PPy 表面负载纳米 TiO₂, 制成壳/壳/核结构的磁载 TiO₂ 光催化剂并进行表征分析, 结果表明所制备的 TiO₂ 粒径在 4~7nm, 且具有优良的催化活性和磁回收性能。张清爽等^[9]采用静止原位复合法用 PPy 包覆 TiO₂ 纸, 制得 PPy 修饰的 TiO₂ 复合材料 (PPy/TP), 拓展了 TiO₂ 的光谱响应范围, 提高了对太阳光的利用率。赵娜等^[10]通过原位化学氧化聚合法制备了 PPy/TiO₂ 复合导电微球, 对其进行表征并研究了摩尔比与电阻率的关系, 结果表明 TiO₂ 为锐钛矿型结构, PPy 与 TiO₂ 摩尔比为 2:1 时, 复合导电微球的电阻率小。冯江涛等^[11]研究了不同无机酸对 PPy/TiO₂ 复合微球吸附性能的影响, 结果表明在硫酸体系中复合效果更好, PPy/TiO₂ 复合微球对阴阳离子染料吸附量较大。赵云等^[12]采用电化学沉积法制备 TiO₂-PPy 纳米阵列, 该纳米阵列表现出优良的电化学性能。燕群等^[13]采用循环伏安法在 316 不锈钢表面原位生成 PPy-TiO₂ 复合材料, 结果表明 PPy-TiO₂ 膜层具有更加均一的表面状态, PPy-TiO₂ 的防腐蚀效果优于 PPy。苏洁等^[14]采用原位聚合法制备 TiO₂@Fe₃O₄/PPy 磁性材料, 并对孔雀石绿溶液进行吸附性能测试, 结果显示 TiO₂ 团聚现象明显改善, 磁性材料的吸附性能优于活性炭。Dimitrijevic 等^[15]通过一步水热法合成 TiO₂/PPy 纳米复合微球, 制备的纳米复合微球能够有效地驱动可见光进行催化, 且催化效率高。Barkade 等^[16]采用超声辅助原位细乳液聚合法合成了杂化功能性胶体颗粒材料 PPy/ZnO, 该材料可用于检测液化石油气的传感器。Ngaboyamahina 等^[17]利用脉冲光和脉冲电位法, 通过控制沉积速率将 PPy 沉积在 TiO₂ 纳米管阵列中。Ma 等^[18]使用 TiO₂ 薄膜引发 3,4-乙烯二氧噻吩 (EDOT) 与吡咯 (Py) 的共聚合, 制备了 EDOT-Py/TiO₂ 共聚物, 使用镜面反射红外光谱分析观察聚合过程, 结果表明共聚物直接在 TiO₂ 基底上生长。由此可见, PPy/TiO₂ 复合材料的制备及其性能研究越来越受关注。

当前我国印染行业废水排放量大、水质复杂、处理难度大等特点越来越突出, 而吸附、催化氧化和膜技术等方法^[19-20]对印染废水具有脱色效率高、处理效果好等优点^[21]。采用单一方法处理印染废水往往有局限性, 多种技术联合使用对废水中难分解的有机物具有强化效果, 能达到更满意的处理效果^[22]。而综合应用吸附和紫外光催化处理印染废水方面的研究未见报道。

本研究采用原位聚合法制备了不同摩尔比的 PPy/TiO₂ 复合微球, 以印染废水为处理对象, 发挥 PPy 的吸附性能和纳米 TiO₂ 的光催化作用, 考察 PPy/TiO₂ 的吸附-紫外光催化性能及其操作条件对废水中染料去除率的影响, 探究 PPy/TiO₂ 复合微球重复使用的循环稳定性, 这对有效处理工业废水和改善区域水环境具有重要作用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯 (分析纯), 成都艾科达化学试剂有限公司; 三氯化铁 (分析纯), 天津市天力化学试剂有限公司; 吡咯 (Py), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇 (分析纯), 天津市致远化学试剂有限公司; 亚甲基蓝 (MB) 和孔雀石绿 (MG), 分析纯, 南京南试化学试剂有限公司; 浓盐酸和硝酸, 分析纯, 广州万从化工有限公司; ZOOMWO-L 机制超纯水。

马弗炉 (SX2-12-16 型), 广州沪瑞明仪器有限公司; 超声清洗器 (KQ2200 型), 昆山市超声仪器有限公司; 高速离心机 (TG16K-II 型), 长沙东旺实验仪器有限公司; 超级恒温水槽 (DKB-501S 型), 上海精宏实验设备有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9626A 型), 上海一恒科学仪器有限公司; 恒温磁力搅拌器 (85-2 型), 常州国华电器有限公司; 紫外灯 (SB-10/TS 型, 10W, 主波长 254nm), 宁波佑威光电有限公司; 光电分析天平 (FA2014 型), 上海良平仪器仪表有限公司; 工业在线 pH/ORP 计 (pH-501 型), 济南研华分析仪器有限公司; 紫外-可见分光光度计 (UVmini-1240 型), 日本岛津公司。

1.2 纳米 TiO₂ 颗粒的制备

取 100mL 无水乙醇加入 45mL 钛酸丁酯, 在磁力搅拌器上搅拌 1h, 缓慢加入 10mL HNO₃ (1.0mol/L), 搅拌待其形成黏稠溶胶。继续恒温搅拌 4h, 陈化 24h, 在电热鼓风干燥箱中于 105℃ 干燥 1h, 在马弗炉中于 450℃ 煅烧约 2h, 冷却后充分碾细, 即可得纳米 TiO₂ 颗粒。

1.3 PPy/TiO₂ 复合微球的制备

采用原位聚合法制备 PPy/TiO₂ 复合微球。制备步骤为: 准确称取 2.00g 纳米 TiO₂ 于烧杯中, 加入 100mL 盐酸 (1.0mol/L) 混合均匀, 超声分散 5min, 得到白色 TiO₂ 悬浮液。加入 3.40g Py 单体, 在 2000r/min 转速下磁力搅拌 1h, 再加入 1.25mmol/L 的 FeCl₃ 水溶液, 室温下磁力搅拌 12h 使 Py 完全聚合, 得到黑色悬浮液。将悬浮液离心

和抽滤,再用超纯水、无水乙醇充分清洗,置于 60℃ 电热烘箱内干燥至恒重,冷却后充分研磨,得到摩尔比为 0.5:1 的黑色 PPy/TiO₂ 复合微球。重复上述步骤,改变 TiO₂ 的质量,制得不同摩尔比的 PPy/TiO₂ 复合微球,不添加纳米 TiO₂ 得到 PPy。

1.4 影响因素优化实验

以质量浓度 150mg/L 的 MB 溶液为模拟废水,投加一定量 PPy/TiO₂ 复合微球,避光条件下以 2000r/min 转速磁力搅拌 30min,然后开启 10W 紫外灯催化降解 3h(灯管长度约 1/2 斜插入装有溶液的烧杯中,另 1/2 斜置于烧杯溶液上方,烧杯外裹锡纸),考察复合微球投加量、摩尔比不同的复合微球、不同的染料废水(MB、MG)、催化光照条件(紫外光、太阳光、黑暗)、废水初始 pH、反应温度等对 MB 去除率的影响。每隔 30min 用装有 0.45μm 水系滤膜的医用注射器取样,用紫外-可见分光光度计测定吸光度(MB 的特征吸收波长为 665nm, MG 特征吸收波长为 610nm),计算去除率。

1.5 分析指标及数据处理方法

采用去除率评价复合微球对 MB 溶液的吸附-紫外光催化降解性能,MB 去除率计算方法见式(1):

$$D_r = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: D_r 为 MB 去除率,%; A_0 和 A_t 分别表示光催化反应时间为 0 和 t 时废水的吸光度。

复合微球对有机物的吸附量按式(2)计算:

$$M_{ads} = [(C_0 - C_t) \times V]/m \quad (2)$$

式中: M_{ads} 为吸附量,mg/g; C_0 为废水初始质量浓度,mg/L; C_t 为吸附平衡质量浓度,mg/L; V 为溶液的体积,L; m 为复合微球的投加量,g。

反应动力学 Langmuir-Hinshelwood 方程见式(3):

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_r K_a} \frac{1}{C_0} + \frac{1}{K_r} \quad (3)$$

式中: r_0 为有机物的降解反应速率,mg/(L·min); K_r 为表观反应速率常数,mg/(L·min); K_a 为吸附平衡常数,L/mg; C_0 为废水初始质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 不同摩尔比 PPy/TiO₂ 复合微球对 MB 去除率的影响

配制质量浓度为 150mg/L 的 MB 溶液 500mL,相同条件下投加不同摩尔比的 PPy/TiO₂ 复合微球

以及纯 PPy 和纯 TiO₂ 作为吸附-光催化剂,投加量均为 1.5g/L,在室温(23℃)、不调节溶液 pH、黑暗条件下以 2000r/min 转速磁力搅拌 30min,使投加的复合微球接近吸附饱和,然后在 10W 紫外灯照射下进行光催化处理,结果见图 1。

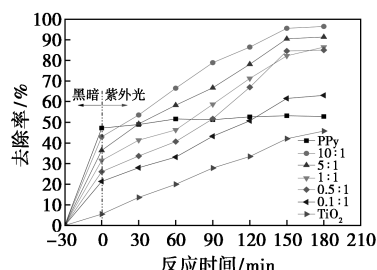


图 1 不同摩尔比 PPy/TiO₂ 复合微球以及纯 PPy 及纯 TiO₂ 对 MB 去除率的影响

由图 1 可见:随着 PPy 摩尔比的增加,PPy/TiO₂ 复合微球对 MB 去除率逐渐提高;其中,摩尔比为 10:1 的 PPy/TiO₂ 复合微球在 180min 时对 MB 的去除率可达 94.40%。纯 TiO₂ 对 MB 的吸附-光催化去除效果最差,其吸附作用也较差,最大吸附量为 8.25mg/g;纯 PPy 对 MB 吸附作用最强,最大吸附量为 79.77mg/g,但光催化效率极差。这是因为 PPy 比例较少时,纳米 TiO₂ 粒子表面聚集的 PPy 也会偏少,PPy 向 TiO₂ 转移的电子少,使其光催化活性较差;相反,当 PPy 比例增大时,纳米 TiO₂ 粒子表面的 PPy 就会增多,提供的电子-空穴数量也相应增加,故其光催化活性也越大;由于没有 PPy 的复合,纯 TiO₂ 光催化效率不及复合微球,纯 PPy 虽然吸附能力极强,但是却无光催化作用。

2.2 投加量对 MB 去除率的影响

配制质量浓度为 150mg/L 的 MB 溶液 500mL 于烧杯中,分别投加摩尔比为 10:1 的 PPy/TiO₂ 复合微球 0.5g/L、1.0g/L、1.5g/L、2.0g/L,在室温(23℃)、不调节溶液 pH 条件下,考察投加量对 MB 去除率的影响,结果见图 2。

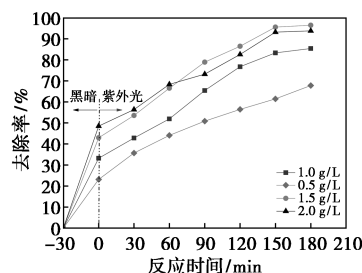


图 2 PPy/TiO₂ 复合微球投加量对 MB 去除率的影响

从图 2 可知,在一定范围内 PPy/TiO₂ 复合微

球投加量与废水中 MB 的去除率基本呈正相关关系;在复合微球最佳投加量为 1.5g/L,在不调节废水 pH 条件下,反应 180min 时 MB 最大去除率为 96.45%。这是由于在一定范围内提高投加量不仅可增加 PPy 的吸附量,还可以使更多高效光子转变为化学能,产生更多的可催化的活性物质,加快光催化反应的速度,但投加量过多,易使自由基发生猝灭反应,也会导致溶液混浊影响透光性,从而削弱体系的催化氧化能力^[22]。

2.3 光照条件对 MB 去除率的影响

配制质量浓度 150mg/L 的 MB 溶液 500mL,在摩尔比为 10:1、PPy/TiO₂ 复合微球投加量为 1.5g/L、室温(23℃)、不调节 pH 条件下,考察光照条件对 MB 去除率的影响,实验结果如图 3 所示。

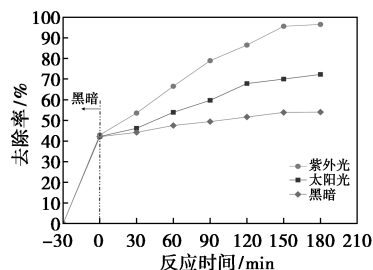


图3 光照条件对 MB 去除率的影响

由图 3 可知,PPy/TiO₂ 复合微球在不同光照条件下对 MB 的去除率从高到低顺序为:紫外光>太阳光>黑暗。这是因为 PPy/TiO₂ 复合微球吸收紫外光产生空穴和电子,通过电子的转移,产生具有强氧化性的羟基自由基,将 MB 氧化分解从而去除。太阳光中只有约 5% 的紫外光,虽然 PPy/TiO₂ 复合微球能有效拓展光的响应范围,但相比紫外光,可见光条件下太阳光的光催化性能较差;在黑暗条件下主要发生吸附作用,基本无催化反应。

2.4 pH 对 MB 去除率的影响

配制质量浓度 150mg/L 的 MB 溶液 500mL,在摩尔比为 10:1、PPy/TiO₂ 复合微球投加量为 1.5g/L、室温(23℃)条件下,用 0.1mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH,考察溶液 pH 对 MB 去除率的影响,结果见图 4。

由图 4 看出:溶液初始 pH 对 PPy/TiO₂ 复合微球吸附量及光催化性能均有较大影响,随着废水初始 pH 的减小,MB 去除率不断增加;当 pH<6 时,复合微球吸附量超过 97%,可实现去除 MB 的目的。原因可能是 pH 较大时,负电荷吸附位点增多,正电荷位点减少,因静电排斥作用,负电荷与 MB 竞争吸附位点,使吸附困难,影响复合微球对

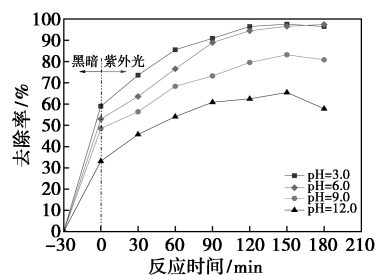


图4 溶液 pH 对 MB 去除率的影响

MB 的吸附性能。此外,不同性质的电荷将会直接影响催化剂表面活性电子或自由基的迁移,与文献[14,21]的报道一致。因此,PPy/TiO₂ 复合微球对 MB 进行吸附-光催化的最佳 pH 为 3~6。

2.5 反应温度对 MB 去除率的影响

配制质量浓度 150mg/L 的 MB 溶液 500mL,在摩尔比为 10:1、PPy/TiO₂ 复合微球投加量为 1.5g/L、不调节 pH 条件下,将反应温度设定为 23℃、35℃、50℃,对 MB 溶液进行 30min 暗吸附和 3h 紫外光催化处理,考察反应温度对 MB 去除率的影响,结果见图 5。

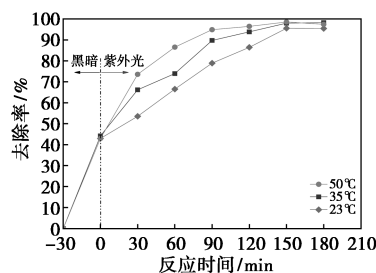
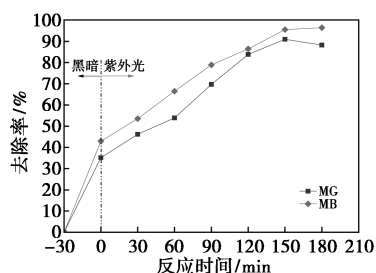


图5 反应温度对 MB 去除率的影响

由式(2)计算可得,23~50℃ 范围内,摩尔比为 10:1 的 PPy/TiO₂ 复合微球 30min 内平衡吸附量约为 22mg/g,且反应温度变化对吸附量基本无影响,说明 PPy/TiO₂ 复合微球对有机物的吸附受反应温度的影响极小。由图 5 可知,反应温度对光催化效率影响较大,提高反应温度有利于光催化效率的提升,在 120min 内光催化效率提升明显,超过 120min 差异逐渐变小。这是因为反应温度升高使分子之间的碰撞频率和表面迁移速率增加,符合化学热力学中的催化反应速率理论。

2.6 离子形态对 PPy/TiO₂ 复合微球性能的影响

配制质量浓度为 150mg/L 的阳离子染料 MB 和阴离子染料 MG 溶液各 500mL,在摩尔比为 10:1、PPy/TiO₂ 复合微球投加量均为 1.5g/L、室温(23℃)、不调节 pH 条件下,考察离子形态对 PPy/TiO₂ 复合微球性能的影响,结果见图 6。

图 6 离子形态对 PPy/TiO₂ 复合微球性能的影响

由图 6 可知, PPy/TiO₂ 复合微球对阳离子染料 MB、阴离子染料 MG 均有较强的去除率, 复合微球对 MB 的吸附量和光催化效率高于 MG。说明制备的 PPy/TiO₂ 复合微球虽然对印染废水中的有机物选择性较差, 但是具有较强的吸附和光催化降解性能。

2.7 废水初始质量浓度对 MB 去除率的影响

分别配制 75mL、150mL、300mg/L 的 MB 溶液, 在不调节废水 pH、PPy/TiO₂ 复合微球投加量为 1.5g/L、室温(23℃)条件下, 每隔 30min 取水样测定, 计算去除率, 考察废水初始质量浓度对 MB 去除率的影响, 结果见图 7。

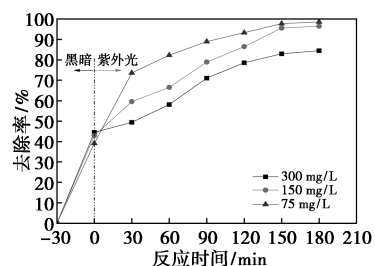
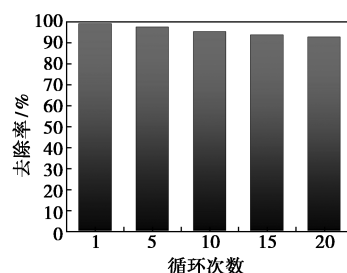


图 7 废水初始质量浓度对 MB 去除率的影响

从图 7 看出: 在一定的浓度范围内, 随着废水初始质量浓度的降低, MB 去除率提高; 相同条件下, 吸附量随着废水初始质量浓度的增加呈现缓慢增大趋势^[23-25]。这是因为废水中底物浓度低时, 透光性相对更好, 光催化剂活性位形成·OH 自由基的数量相对较多, 从而使光催化活性增强, 说明底物浓度低时 MB 相对容易去除^[22]。

2.8 PPy/TiO₂ 复合微球循环稳定性分析

采用上述优化条件对质量浓度 150mg/L 的 MB 溶液进行 30min 暗吸附和 3h 紫外光催化处理, 然后取样测定吸光度。为保证制备的 PPy/TiO₂ 复合微球质量不流失, 根据处理后溶液中底物浓度和溶液体积, 采取直接在反应体系中添加底物 MB 和超纯水的方式将溶液调至初始状态, 然后进行循环实验, 实验结果见图 8。

图 8 PPy/TiO₂ 复合微球的循环次数对 MB 去除率的影响

从图 8 可知, 实验条件优化后, MB 的去除率最高可达 99.1%, 底物可被完全去除, 经 20 次重复循环使用, PPy/TiO₂ 复合微球对 MB 去除率仍达到 92.7%。这是因为 PPy 和 TiO₂ 都有很强的化学稳定性, 且 PPy 易与纳米 TiO₂ 发生聚合, 形成稳定的壳-核结构复合微球, 吸附与光催化共同作用对有机物产生了强大而稳定的去除效果。

2.9 光催化氧化反应动力学研究

根据光催化反应动力学 Langmuir-Hinshelwood 方程, 对初始质量浓度不同的 MB 的降解曲线进行动力学拟合, 通过线性方程的斜率和截距进行相应的计算, 结果见表 1。

表 1 紫外光催化降解不同初始质量浓度 MB 的反应动力学参数

MB 初始 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	拟合方程	R ²	r ₀ /[mg· (L ⁻¹ · min ⁻¹)]	1/r ₀	1/C ₀
300	y=0.2657x+52.674	0.9653	0.2657	3.3818	0.00333
150	y=0.2449x+45.058	0.9335	0.2449	4.0833	0.00667
75	y=0.1671x+71.518	0.9399	0.1671	5.9844	0.01333

注: r₀ 为有机物的降解反应速率; R 为相关系数; C₀ 为废水初始质量浓度, mg/L。

对 1/r₀~1/C₀ 作图, 通过线性回归得出拟合方程为 y=0.0038x-0.0091(R²=0.9951)。说明 MB 染料光催化降解反应符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型。

3 结论

(1) 以 HCl 为无机酸制备出 PPy/TiO₂ 复合微球, 其中摩尔比为 10:1 的复合微球对质量浓度为 150mg/L 的 MB 溶液吸附和紫外光催化性能最强, 复合微球的最佳投加量为 1.5g/L, 在室温和不调节溶液 pH 条件下, 经过 30min 暗吸附和 3h 紫外光催化处理后, MB 去除率高达 94.40%, 优化 pH 和反应温度后, MB 去除率最高可达 99.1%。

(2)反应温度对吸附量的影响较小,但对光催化效率却有重要影响,提高反应温度有利于光催化效率的提升,在酸性条件下 MB 的去除效果优于中性和碱性条件下的去除效果。

(3)MB 的紫外光催化降解反应符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型,制备的 PPy/TiO₂ 复合微球常温下能够循环使用,其投加量少,操作简便,吸附与光催化共同作用对有机物产生了强大而稳定的去除效果,对染料废水的处理具有较强的优势。

参考文献

- [1] Wang Y, Chu W, Wang S, et al. Simple synthesis and photo-electrochemical characterizations of polythiophene/Pd/TiO₂ composite microspheres[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(22): 20197-20204.
- [2] Khalfaoui-Boutoumi N, Boutoumi H, Khalaf H, et al. Synthesis and characterization of TiO₂-Montmorillonite/Polythiophene-SDS nanocomposites: application in the sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G[J]. Applied Clay Science, 2013, 80-81(8): 56-62.
- [3] Futane R S, Raut V M, Dhande S D. Synthesis and characterization of polythiophene and TiO₂ doped polythiophene thin films by chemical bath deposition[J]. Rasayan Journal of Chemistry, 2016, 9(4): 842-848.
- [4] Das R, Giri S, Muliwa A M, et al. High-performance Hg(II) removal using thiol-functionalized polypyrrole (PPy/MAA) composite and effective catalytic activity of Hg(II) adsorbed waste material[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(9): 7524-7596.
- [5] Moosvi S K, Shah K M, Ara T. Study of thermal, electrical and photocatalytic activity of Iron complex doped polypyrrole and polythiophene nanocomposites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(15): 4245-4257.
- [6] 蒋裕平. TiO₂ 在不同 pH 值和高盐度溶液中的吸附和光催化作用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013: 1-3.
- [7] Jiang L, Lu X, Xie C, et al. Flexible, free-standing TiO₂-graphene-polypyrrole composite films as electrodes for supercapacitors[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(8): 3903-3910.
- [8] 任学昌, 念娟妮, 王雪姣, 等. TiO₂/PPY/Fe₃O₄ 的水热法制备及其光催化与磁回收性能[J]. 中国环境科学, 2012, 32(5): 863-868.
- [9] 张清爽, 李巧玲, 陈海利, 等. 静止原位复合法制备聚吡咯/TiO₂ 纸及其催化性能[J]. 化学学报, 2011, 69(17): 2009-2014.
- [10] 赵娜, 李轶文, 刘彦明, 等. TiO₂/PPy 复合导电微球的制备[J]. 大连工业大学学报, 2015, 34(4): 271-274.
- [11] 冯江涛, 李晶晶, 徐浩, 等. 不同无机酸对聚吡咯/TiO₂ 复合物的吸附性能影响[J]. 化工进展, 2016, 35(S1): 294-303.
- [12] 赵云, 朱文, 张丽丽, 等. TiO₂-聚吡咯纳米复合材料的电化学制备及其在锂硫电池中的应用[J]. 材料导报, 2016, 30(20): 7-11.
- [13] 燕群, 李传宪, 杨飞. 电化学合成聚吡咯-二氧化钛复合膜及其防腐性能[J]. 材料保护, 2016, 49(6): 26-30; 6.
- [14] 苏洁, 程文, 周汉波, 等. 新型磁性离子交换吸附 TiO₂@Fe₃O₄/聚吡咯树脂复合材料制备及其吸附性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2): 231-239.
- [15] Dimitrijevic N M, Tepavcevic S, Liu Y, et al. Nanostructured TiO₂/polypyrrole for visible light photocatalysis[J]. J Phys Chem C, 2013, 117(30): 15540-15544.
- [16] Barkade S S, Pinjari D V, Singh A K, et al. Ultrasound assisted miniemulsion polymerization for preparation of polypyrrole-zinc oxide (PPy/ZnO) functional latex for liquefied petroleum gas sensing[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(23): 7704-7712.
- [17] Ngaboyamahina E, Debiemmechouvy C, Paillet A, et al. Electrodeposition of polypyrrole in TiO₂ nanotube arrays by pulsed-light and pulsed-potential methods[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(45): 26341-26350.
- [18] Ma X, Ni X. Copolymerization of EDOT with pyrrole on TiO₂ semiconductor films by one-step reaction, structure-dependent electronic properties, and charge conduction models of the composite films[J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2014, 30(8): 2241-2248.
- [19] Babatunde A O, Hao Y Q. Equilibrium and kinetic analysis of phosphorus adsorption from aqueous solution using waste alum sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(1/2/3): 746-752.
- [20] Monteiro S N, Alexandre J, Margem J I, et al. Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic[J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(6): 1281-1287.
- [21] 汤小胜. 水体中几种污染物的吸附及高级氧化技术降解的研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2015: 1-5.
- [22] 李大军, 贺惠, 王庆龙, 等. TiO₂/改性硅藻土对 LAS 废水 COD_{Cr} 的降解性能[J]. 化工新型材料, 2017, 45(5): 250-252.
- [23] 苏伟. 多孔 SiO₂ 凝胶对放射性废液中铀系核素的分离、固化特性研究[D]. 北京: 中国工程物理研究院, 2011.
- [24] 张永德. 铀及伴生重金属生物质吸附新材料的制备与应用研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2016.
- [25] 赵妹琦, 欧晓霞. 壳聚糖吸附印染废水中结晶紫效果的研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(6): 124-127.

收稿日期: 2017-09-20

修稿日期: 2018-10-20