



天津科技大学学报

Journal of Tianjin University of Science & Technology

ISSN 1672-6510, CN 12-1355/N

《天津科技大学学报》网络首发论文

题目： 纳米TiO₂/聚糠醛复合物的制备及其光催化性能
作者： 张丽莹，刘泽华，王小勇，王火旺
DOI： 10.13364/j.issn.1672-6510.20250087
收稿日期： 2025-05-26
网络首发日期： 2026-01-29
引用格式： 张丽莹，刘泽华，王小勇，王火旺. 纳米TiO₂/聚糠醛复合物的制备及其光催化性能[J/OL]. 天津科技大学学报.
<https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20250087>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250087

纳米 TiO₂/聚糠醛复合物的制备及其光催化性能

张丽莹, 刘泽华, 王小勇, 王火旺

(生物基纤维材料全国重点实验室, 天津市制浆造纸重点实验室, 中国轻工业造纸与生物质精炼重点实验室, 纺织行业高性能纤维湿法非织造材料重点实验室, 天津科技大学, 天津 300457)

摘要: 以糠醛为原料, 在酸性条件下发生自缩聚形成聚糠醛; 将聚糠醛与纳米 TiO₂ 物理研磨混合, 得到纳米 TiO₂/聚糠醛复合物; 以亚甲基蓝水溶液模拟印染废水, 进行光催化降解性能的研究。结果表明: 使用 50 mg 纳米 TiO₂/聚糠醛对质量浓度 20 mg/L 的亚甲基蓝进行降解, 在暗反应 30 min、氙灯照射 90 min 后, 亚甲基蓝去除率为 83.60%, 在暗反应 30 min、仅可见光照射 90 min 后, 亚甲基蓝去除率为 63.26%; 相同反应条件下, 纳米 TiO₂ 对质量浓度 20 mg/L 的亚甲基蓝去除率仅为 12.71%。糠醛聚合后生成的共轭不饱和键赋予其半导体性质, 与纳米 TiO₂ 复合改性后, 改善了纳米 TiO₂ 因禁带宽度大、可见光利用率低和光生电子-空穴对复合率高等制约光催化性能的问题, 提高了纳米 TiO₂ 的催化活性。

关键词: 聚糠醛; 纳米 TiO₂; 亚甲基蓝; 光催化降解

中图分类号: TS745

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2026)00-0000-00

Preparation and Photocatalytic Properties of Nano TiO₂/Polyfurfural Composites

ZHANG Liying, LIU Zehua, WANG Xiaoyong, WANG Huowang

(State Key Laboratory of Bio-Based Fiber Materials, Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, China Light Industry Key Laboratory of Papermaking and Biorefinery, China Textile Industry Key Laboratory of High-Performance Fibers Wet-Laid Nonwoven Materials, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Using furfural as a raw material, polyfurfural was synthesized via self-condensation under acidic conditions. A nano-TiO₂/polyfurfural composite was obtained by physically grinding and mixing polyfurfural with nano-TiO₂. The photocatalytic degradation performance of the composite was evaluated using methylene blue aqueous solution as a model dye wastewater. The results indicated that after 30 minutes of dark reaction and 90 minutes of xenon lamp irradiation, 50 mg of the nano TiO₂/polyfurfural composite achieved a degradation rate of 83.60% for methylene blue at an initial concentration of 20 mg/L. Under visible light irradiation for 90 minutes following 30 minutes of dark reaction, the degradation rate reached 63.26% under the same conditions, whereas pure nano TiO₂ only achieved a degradation rate of 12.71%. The conjugated unsaturated bonds formed after the polymerization of furfural impart semiconductor properties to the polymer. When compounded and modified with nano TiO₂, it addresses the constraints on photocatalytic performance caused by the wide band gap, low utilization of visible light, and high recombination rate of photogenerated electron-hole pairs in nano TiO₂, thereby enhancing the catalytic activity of nano TiO₂.

Key words: polyfurfural; nano TiO₂; methylene blue; photocatalytic degradation

纺织印染工业所排放的废水已成为当前水环境污染的重要源头之一^[1]。传统印染废水处理技术, 如吸附法、膜过滤法及离子交换法等, 尽管已经展现出一定的效果, 但普遍面临处理成本高、效率低以

及易引发二次污染等现实困境, 这些问题极大地制约了其进行大规模工业化应用^[2-4]。在此背景下, 光催化技术凭借其经济高效、环境友好的特性, 为印染废水处理开辟了新的路径。特别是可见光光催化

收稿日期: 2025-05-26; 修回日期: 2025-12-29

作者简介: 张丽莹(1999—), 女, 河北承德人, 硕士研究生; 通信作者: 刘泽华, 副研究员, zehual@tust.edu.cn

技术,该技术可实现有机染料分子的绿色降解,展现出广阔的应用前景^[5]。

纳米二氧化钛(TiO_2)作为光催化领域研究最为深入、应用最为广泛的半导体材料,以其化学稳定性高、无毒、无副作用及资源储量丰富等优势成为光催化研究的热点^[6-7]。然而,纳米 TiO_2 存在固有缺陷,如其微小粒径易导致团聚,且在紫外光区域展现出高催化活性,但对可见光的吸收利用率极低,在实际应用中严重限制了其光催化效能的发挥^[8-9]。因此,使用高效载体对纳米 TiO_2 进行改性,进而提升其光催化性能成为当前研究的迫切需求。

共轭高分子材料具有独特的能带结构可调性和宽光谱响应特性,可以作为强电子供体及高效空穴传输介质;共轭高分子材料与半导体纳米 TiO_2 复合后,能够显著拓展复合材料的光谱响应范围至可见光区,并有效促进光生电荷的分离与传输,从而赋予复合材料优异的光电性能^[10-11],为提升纳米粒子光催化活性提供了新的研究视角和策略。

糠醛是一种重要的天然产物衍生化学品,主要来源于玉米芯、甘蔗渣、稻壳等丰富的农业废弃物,其来源的天然性和制备过程的环保性,赋予了糠醛及其衍生物在绿色化学和可持续发展领域中的独特优势^[12-13]。聚糠醛是一种由糠醛在酸、碱催化或加热条件下发生缩聚反应生成的共轭高分子,其分子结构中富含高度共轭的不饱和大 π 键,随着共轭程度的增加,电子离域性显著增强,促进了电子的高效转移,使其展现出优异的化学反应活性^[14]。鉴于此,本研究将聚糠醛与纳米 TiO_2 进行复合,旨在改善纳米 TiO_2 因禁带宽度大导致的可见光利用率低及光生电子-空穴对复合率高的问题,以期提升复合材料的光电转换效率;以亚甲基蓝水溶液作为模拟染料体系,系统考察纳米 TiO_2 /聚糠醛复合材料的光催化降解性能。本研究为开发高效、环保的印染废水处理技术提供理论依据和实践指导;同时也体现出从天然产物出发,实现资源的高值化利用,构建绿色、可持续化学过程的科学理念。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

纳米二氧化钛(粒径 ≤ 20 nm),锐钛矿型,上海汇精亚纳米新材料有限公司;糠醛、浓硫酸、亚甲基蓝、无水乙醇,分析纯,天津市江天化工技术股份有限公司;去离子水(电导率 $\leq 2\mu\text{S}/\text{cm}$),实验室自制。

PLS-SXE300+型氙灯光源,北京泊菲莱科技有限公司;FTIR-650型傅里叶变换红外光谱仪,天津港东科技发展股份有限公司;JSM-IT300 LV型扫描电子显微镜,日本电子公司;SYNC型激光粒度仪,美国麦奇克仪器有限公司;AVIII 400M核磁共振氢谱仪,瑞士布鲁克公司;UV 3600 Plus型紫外-可见近红外分光光度计,日本岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 聚糠醛及其纳米 TiO_2 复合物的制备

将 20 mL 糠醛加入 100 mL 三口烧瓶中,并将其固定在恒温磁力搅拌器上,在持续搅拌条件下以每分钟 30 滴的速率滴加定量浓硫酸进行反应。反应过程中要控制反应体系温度保持在室温,待浓硫酸滴加完毕后继续搅拌,直至反应混合物转变为深黑色的黏稠状态。将反应产物静置 24 h 后用去离子水充分洗涤,直至洗涤液呈中性。过滤分离,收集所得固体聚糠醛产物,并将其置于 105°C 的烘箱中干燥至质量恒定,取出并研磨成均匀的细粉状。

分别称取一定量的纳米 TiO_2 和聚糠醛,置于玛瑙研钵中,在室温下研磨 30 min,确保两者充分混合均匀,得到纳米 TiO_2 /聚糠醛复合光催化材料。

1.2.2 表征方法

(1)核磁共振氢谱(^1H NMR)

将聚糠醛低温烘干后,溶解于氘代试剂二甲亚砜(DMSO)中,装入直径为 5 mm 的核磁管内,用核磁共振氢谱仪进行测定。

(2)傅里叶变换红外光谱(FTIR)

将溴化钾粉末提前置于 105°C 烘箱中烘干,消除水分干扰。称取 0.001 g 样品粉末和 0.1 g 溴化钾粉末放入研钵中进行充分研磨。研磨完成后,将混合粉末置于模具中,使用压片机在 10 MPa 的压力下压制 1 min,制备成透明且均匀的薄片样品。使用傅里叶变换红外光谱仪进行测定,测量的波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

(3)紫外-可见光谱(UV-vis)

使用紫外-可见近红外分光光度计进行测定,进行基线校正,设置波长范围为 $200\sim 800\text{ nm}$,扫描取样间隔为 2 nm,扫描模式为单一模式,执行基线扫描并保存背景数据;将样品粉末移入样品池进行检测,检测过程中实时观察光谱曲线,确保信号强度适中。

(4)扫描电子显微镜(SEM)

将导电胶固定于检测平台,取微量样品粉末点涂于导电胶上,吹脱多余的样品后,用扫描电子显

显微镜观察样品的微观形貌。

(5)激光粒度分布

用激光粒度仪干法测定模式测定样品的粒度分布。将 0.1 g 干燥样品粉末置于干法进样器中, 设定分散气压为 0.5 MPa, 使样品形成稳定、均匀的颗粒流。待颗粒流通过激光检测区时, 仪器依据衍射图谱实时分析并获取粒度特征参数。每个样品平行测定 3 次, 结果取平均值。

1.2.3 纳米 TiO₂/聚糠醛的光催化

向 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的亚甲基蓝(MB)水溶液中(溶液为中性), 加入一定量纳米 TiO₂/聚糠醛复合材料, 置于暗室环境, 使用超声波清洗器(功率 180 W, 频率 53 kHz)进行超声处理 30 min, 以促进复合材料在溶液中的均匀分散, 并使体系达到吸附-脱附平衡。开启氙灯光源(在未说明使用滤光片进行紫外光截止的情况下, 均是模拟的太阳光), 氙灯光源的光强度通过电流进行调节, 控制电流大小为 15 A, 控制光源至液面的垂直距离为 10 cm。在 200 r/min 的磁力搅拌条件下, 进行光催化降解反应, 反应温度维持在(25±1) °C。

在反应过程中, 每隔一定时间使用移液管准确移取 3 mL 反应混合液, 立即通过 0.22 μm 微孔滤膜过滤以分离固体催化剂。滤液转移至石英比色皿中, 使用紫外-可见近红外分光光度计在 664 nm 波长处测定亚甲基蓝溶液的吸光度。亚甲基蓝去除率计算方法见式(1)。

$$\alpha = \left(1 - \frac{\rho_t}{\rho_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: α 为亚甲基蓝去除率, %; ρ_0 、 ρ_t 分别为亚甲基蓝的初始质量浓度和在 t 时刻的质量浓度, mg/L。

1.2.4 光催化材料的循环使用以及稳定性

用去离子水充分洗涤光催化实验后的催化材料, 对其进行回收, 于 105 °C 烘箱中干燥至质量恒定。重复上述光催化降解实验, 循环多次, 评价催化材料的光催化稳定性。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 结果分析

聚糠醛、纳米 TiO₂/聚糠醛和纳米 TiO₂ 的 FTIR 图如图 1 所示。

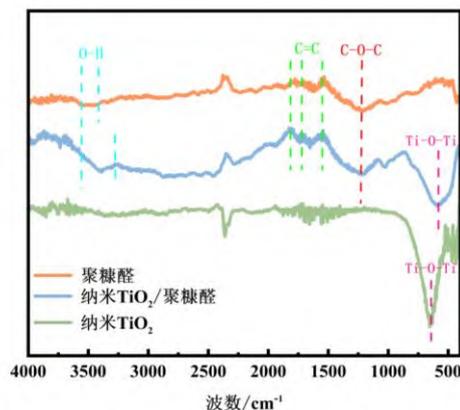


图 1 聚糠醛、纳米 TiO₂/聚糠醛和纳米 TiO₂ 的 FTIR 光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of polyfurfural, nano TiO₂/polyfurfural and nano TiO₂

纳米 TiO₂ 红外光谱图中, 600 cm⁻¹ 处的特征峰为 Ti—O—Ti 的晶格振动, 是锐钛矿相的典型信号^[15]。聚糠醛的红外光谱图中, 1450~1600 cm⁻¹ 范围内的吸收峰源自呋喃环的 C=C 骨架振动, 1000~1250 cm⁻¹ 的强吸收带是 C—O—C 键伸缩振动的结果^[16]。纳米 TiO₂/聚糠醛红外光谱中, O—H 振动带的拓宽和红移, 表明纳米 TiO₂ 表面的 Ti—OH 与聚糠醛的 O—H 形成氢键^[17]; 1000~1250 cm⁻¹ 处 C—O—C 峰位的微偏移, 提示 TiO₂ 与聚糠醛中的醚氧原子可能发生弱配位^[18]; 600 cm⁻¹ 处 Ti—O—Ti 吸收峰的红移和减弱, 表明聚糠醛的复合影响了 TiO₂ 的表面晶格振动模式。FTIR 结果证实, TiO₂ 与聚糠醛主要通过氢键和物理吸附结合, 未检测到新化学键的形成, 这种相互作用有助于改善 TiO₂ 在聚合物基质中的分散性^[19]。

2.2 ¹H NMR 结果分析

聚糠醛的 ¹H NMR 谱图如图 2 所示。化学位移为 9.61 处的吸收峰归属于醛基(—CHO)上的氢, 代表的是反应链末端的醛或未反应的醛; 化学位移为 6.79、7.55、8.11 处的吸收峰分别对应呋喃环上的 5 位质子、4 位质子和 3 位质子, 说明呋喃环结构在聚合物中保留完整^[20]; 在化学位移为 6.0~6.5 处, 出现多个吸收峰, 其中化学位移为 6.32 处出现的二重峰, 与 2-取代呋喃的 H5 质子化学位移范围完全符合, 质子向高场移动是由于共轭体系延伸会增强 π 电子离域, 从而产生了更强的屏蔽效应, 因此, 聚合后呋喃环电子密度增加, 共轭程度增大^[21]。

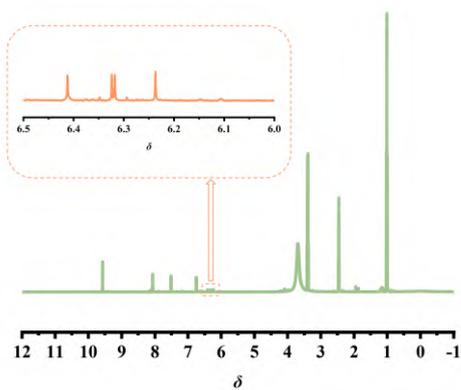


图 2 聚糠醛的 ¹H NMR 谱图

Fig. 2 ¹H NMR spectrum of polyfurfural

根据 FTIR 和 ¹H NMR 表征结果,推断糠醛在酸性条件下发生自缩聚反应,生成具有共轭结构的聚糠醛,其反应式如图 3 所示。

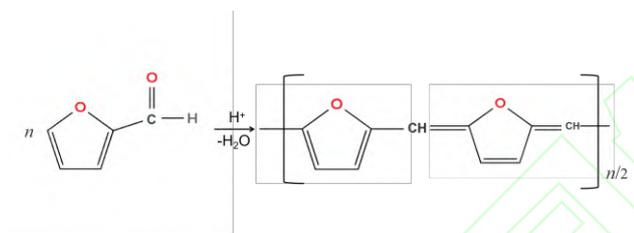


图 3 糠醛自缩聚生成聚糠醛的反应式

Fig. 3 Reaction formula for the self condensation of furfural to produce polyfurfural

2.3 UV-vis 结果分析

纳米 TiO₂ 和纳米 TiO₂/聚糠醛的 UV-vis 谱图如图 4 所示。

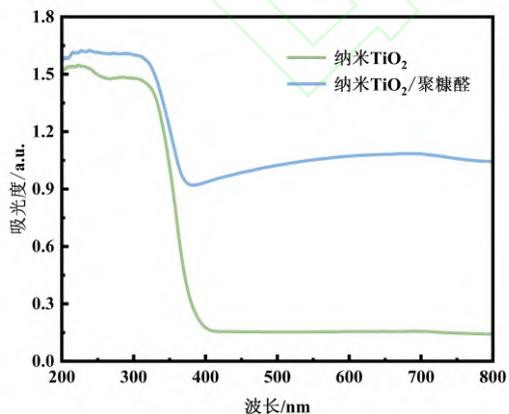


图 4 纳米 TiO₂/聚糠醛和纳米 TiO₂ 的 UV-vis 光谱

Fig. 4 UV-vis spectra of nano TiO₂/polyfurfural and nano TiO₂

由图 4 可知:纳米 TiO₂ 只在紫外光范围内有较高的吸光度,而纳米 TiO₂/聚糠醛在可见光区也能保持一个较高的吸收度,且在可见光区域内对光的吸收能力还在小幅度增加,此现象可能赋予其更多的特性。根据带隙计算方程推导样品的禁带宽度 (E_g)^[21]。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}} \quad (2)$$

式中: α 为吸光系数; h 为普朗克常数; ν 为光的频率; A 为半导体材料常数; E_g 为禁带宽度。对于直接带隙半导体,参数 n 取 1;对于间接带隙半导体,参数 n 取 4;锐钛矿型纳米 TiO₂ 为间接带隙半导体,所以 $n=4$ ^[21]。

纳米 TiO₂/聚糠醛和纳米 TiO₂ 的禁带宽度如图 5 所示。由图 5 可知:纳米 TiO₂ 和纳米 TiO₂/聚糠醛的禁带宽度分别为 3.24 eV 和 2.97 eV。纳米 TiO₂ 的宽带隙特性导致仅能响应紫外光,严重限制了太阳光的利用效率,这是制约纳米 TiO₂ 作为光催化剂发展的一个重要因素。聚糠醛复合改性纳米 TiO₂ 后,纳米 TiO₂/聚糠醛将纳米 TiO₂ 的光谱吸收范围进行拓展,提高了其对可见光的利用率;禁带宽度变窄,会影响载流子的复合行为,降低光生电子-空穴对的复合率^[22]。

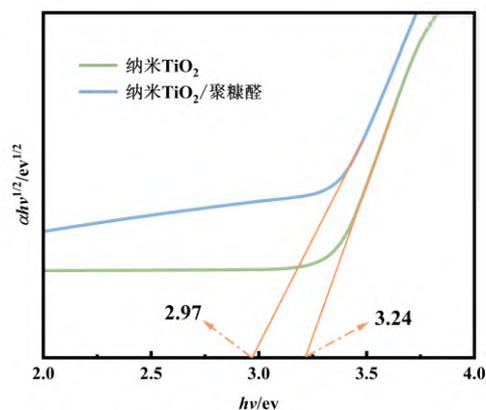


图 5 纳米 TiO₂/聚糠醛和纳米 TiO₂ 的禁带宽度

Fig. 5 The bandgap of nano TiO₂/Polyfurfural and nano TiO₂

2.4 SEM 结果分析

聚糠醛、纳米 TiO₂ 和纳米 TiO₂/聚糠醛的 SEM 图像如图 6 所示。图 6(a)中观察到聚合后的糠醛有很多孔隙;图 6(b)中纳米 TiO₂ 颗粒存在较明显的团聚现象,会导致活性位点降低;图 6(c)中观察到纳米 TiO₂/聚糠醛呈颗粒状,颗粒大小不一、表面粗糙,

且未出现明显的团聚现象。

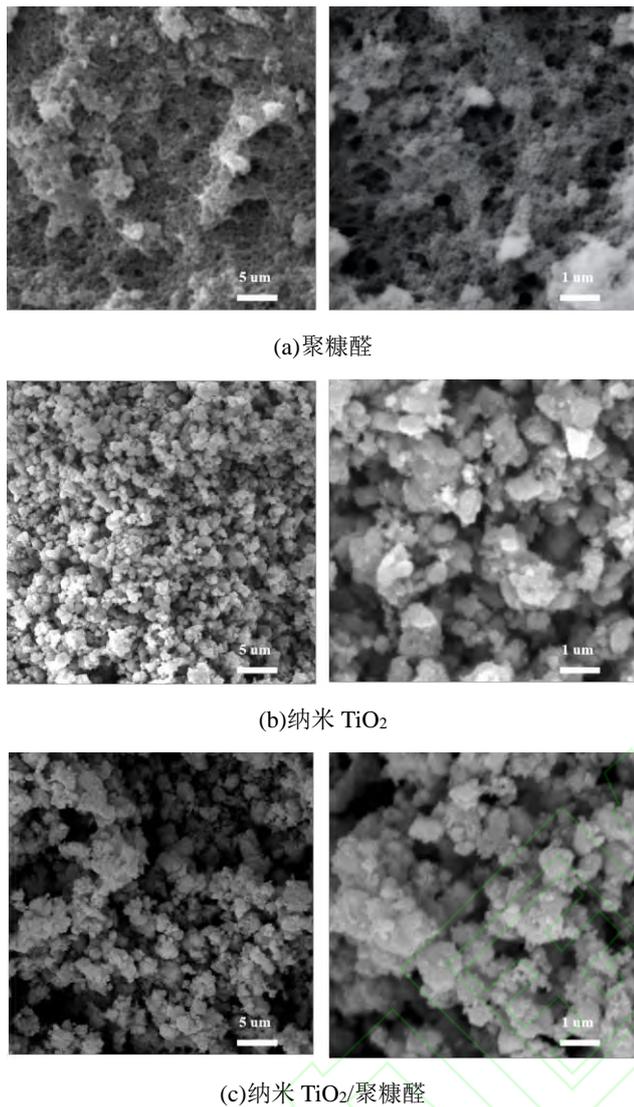


图 6 聚糠醛、纳米 TiO₂ 和纳米 TiO₂/聚糠醛的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of polyfurfural, nano TiO₂ and nano TiO₂/polyfurfural

2.5 粒径分布结果分析

纳米 TiO₂/聚糠醛的粒径分布如图 7 所示。D₁₀、D₅₀ 和 D₉₀ 分别为分布曲线中累计分布达到 10%、50% 和 90% 时所对应的粒径大小。其中, 中位粒径 D₅₀ 常作为主要指标来评价颗粒群的大小^[23]。粒度分析结果显示, D₁₀、D₅₀ 和 D₉₀ 分别为 1.31、17.81、70.47 μm, 可以看出纳米 TiO₂/聚糠醛具有较宽的粒径分布, 通过物理研磨混合的纳米 TiO₂ 和聚糠醛在微米尺度存在一定程度上的不均匀性, 这主要归因于两种组分在物理性质上的显著差异, 纳米 TiO₂ 颗粒的硬度高、易团聚, 而聚糠醛作为有机聚合物, 具有更多的孔隙, 两种组分更倾向于形成一种多尺度、非均相的复合结构。结合其他表征结果, 可知: 正

是这种非均相的复合结构, 在一定程度上阻止了纳米 TiO₂ 颗粒的致密团聚, 暴露了更多的活性表面, 显著提升了纳米 TiO₂/聚糠醛的光催化活性。

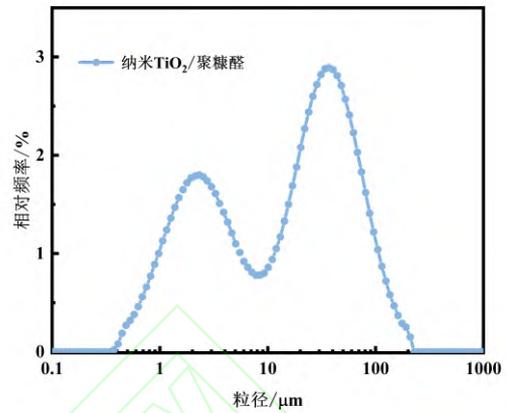


图 7 纳米 TiO₂/聚糠醛的粒径分布

Fig. 7 Particle size distribution of nano TiO₂/polyfurfural

2.6 光催化性能

2.6.1 光催化降解亚甲基蓝及其动力学

通过调节纳米 TiO₂ 与聚糠醛的质量比, 系统研究 50 mg 不同复合比例(2:1、1:1、1:1.5、1:2)的纳米 TiO₂/聚糠醛复合材料和单独聚糠醛(0:1)在暗反应 30 min、氙灯照射 90 min 条件下对 20 mg/L MB 溶液的光催化降解性能, 实验结果如图 8 所示。

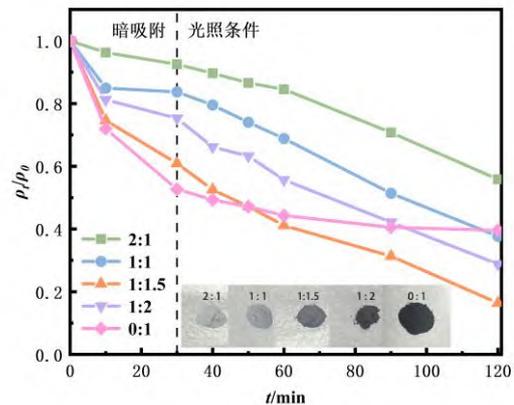


图 8 不同混合比纳米 TiO₂/聚糠醛的光催化降解 MB 效率

Fig. 8 Photocatalytic degradation efficiency of nano TiO₂/polyfurfural with different mixing ratios

单独聚糠醛(0:1)没有光催化能力; 在暗吸附 30 min 后, MB 的质量浓度并无较大变化, 可以说明聚糠醛在 30 min 暗反应过程中达到了吸附平衡。而所有复合样品均表现出一定的吸附效果和光催化活性, 对 MB 的最终去除率依次为 44.15%、62.34%、

83.60%和 71.18%；当纳米 TiO₂ 与聚糠醛的质量比为 1:1.5 时，复合材料展现出最优异的降解性能，这归因于该比例下的纳米 TiO₂/聚糠醛复合材料优化了光生载流子的分离与迁移效率。基于此最优配比，后续研究采用纳米 TiO₂ 与聚糠醛质量比为 1:1.5 的复合材料探讨其光催化机制及性能优化策略。

采用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型对不同质量比的纳米 TiO₂/聚糠醛复合材料光催化降解 MB 的过程(有光照条件下)进行拟合分析，结果表明所有复合体系均符合伪一级动力学特征。不同质量比的纳米 TiO₂/聚糠醛的光催化降解 MB 降解动力学及 *k* 如图 9 所示。单独聚糠醛表观速率常数 *k* 为 0.0052 min⁻¹，纳米 TiO₂ 与聚糠醛质量比分别为 2:1、1:1、1:1.5 和 1:2 时，其表观速率常数 *k* 依次为 0.0056 min⁻¹、0.0091 min⁻¹、0.0138 min⁻¹ 和 0.0095 min⁻¹，其中 1:1.5 复合材料的 *k* 显著高于其他比例材料，这一动力学数据进一步证实了纳米 TiO₂ 与聚糠醛质量比为 1:1.5 时具有最优异的光催化活性。

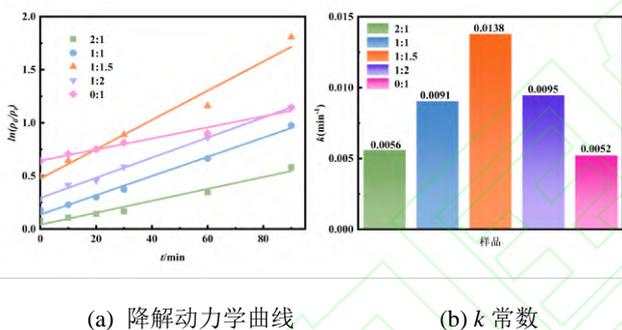


图 9 不同混合比纳米 TiO₂/聚糠醛的光催化降解 MB 的降解动力学曲线及 *k*

Fig. 9 Photocatalytic degradation kinetics curve and *k* of MB for nano TiO₂/polyfurfural with different mixing ratios

通过氙灯光源配合紫外截止滤光片获得仅可见光照射条件，在此条件下系统评估 50 mg 纳米 TiO₂ 和纳米 TiO₂/聚糠醛复合材料对 20 mg/L MB 溶液的光催化降解性能，结果如图 10 所示。在 30 min 的暗反应阶段，纳米 TiO₂ 对 MB 的吸附量可忽略不计，而纳米 TiO₂/聚糠醛则表现出明显的吸附效果。在经过 90 min 的可见光照射后，纳米 TiO₂ 与纳米 TiO₂/聚糠醛对 20 mg/L MB 溶液的去除率分别为 12.71% 和 63.26%。这一显著的性能差异充分证明，聚糠醛的引入不仅改善了复合材料对污染物的吸附能力，而且大幅提升了纳米 TiO₂ 在可见光区的光催化活性，展现了纳米 TiO₂/聚糠醛复合材料在可见光催化领域的应用潜力。

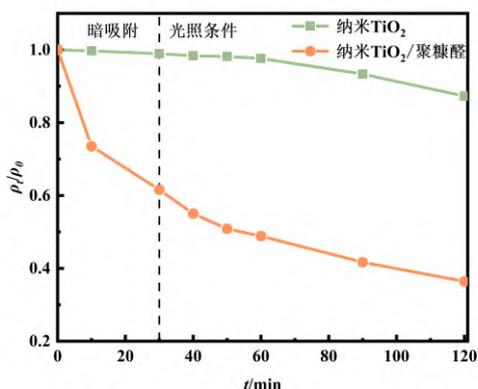
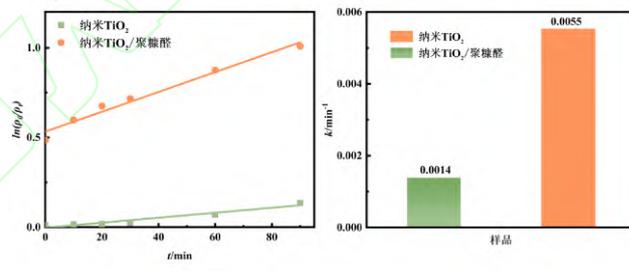


图 10 可见光光催化下 MB 的降解曲线

Fig. 10 Degradation curve of MB under visible light photocatalysis

可见光光催化降解 MB 的降解动力学曲线及 *k* 如图 11 所示。纳米 TiO₂ 和纳米 TiO₂/聚糠醛对 MB 的光催化降解过程(有光照条件下)均遵循 Langmuir-Hinshelwood 伪一级动力学模型，其中纳米 TiO₂/聚糠醛的表观速率 *k* 是单独纳米 TiO₂ 的 3.93 倍，展现出显著提高的光催化效率。



(a) 降解动力学曲线 (b) *k* 常数

图 11 可见光光催化降解 MB 的降解动力学曲线及 *k*
Fig. 11 Degradation kinetics curve and *k* of visible light photocatalytic degradation of MB

将本文结果与现有文献报道的复合材料在可见光条件下的光催化性能进行对比，结果见表 1。

表 1 与其他可见光光催化降解 MB 研究工作的比较

Tab. 1 Comparison with other visible light photocatalytic degradation of MB

基质材料	改性材料	<i>k</i> 倍数	来源
纳米 TiO ₂	纳米 TiO ₂ /聚糠醛	3.93	本研究
ZnO	ZnO@G-50 (复合石墨烯纳米片)	2.02	文献[24]
TiO ₂	Sn _{0.2} Ti _{0.8} O ₂ (掺锡)	1.41	文献[25]
TiO ₂	TiO ₂ /PTFE 膜	1.57	文献[26]
TiO ₂	1Zn5Ni/TiO _{2-x} (镍盐、锌盐复合)	2.94	文献[27]

注：*k* 倍数指的是改性材料的 *k* 与基质材料的 *k* 的比值。

由表 1 可知, 该复合体系表现出更优异的光催化性能, 这主要归因于聚糠醛的引入纳米 TiO₂ 的光响应范围拓展至可见光区, 改善了其宽带隙导致的可见光利用率低的问题, 同时促进了光生载流子的分离效率, 实现了光催化活性的全面提升。

2.6.2 反应条件对光催化降解的影响

只改变 MB 初始质量浓度, 考察 50 mg 纳米 TiO₂/聚糠醛对 MB 溶液(pH 为中性)的光催化性能的影响, 结果如图 12 所示。在 MB 质量浓度为 10 mg/L 时, 经 30 min 暗吸附及 30 min 光催化后, MB 几乎完全去除; 而随着 MB 浓度的不断提高, 纳米 TiO₂/聚糠醛对 MB 的降解率逐渐降低。该现象表明, 高浓度污染物抑制了复合材料的光催化性能, 验证了光催化过程受限于表面反应动力学的特征。

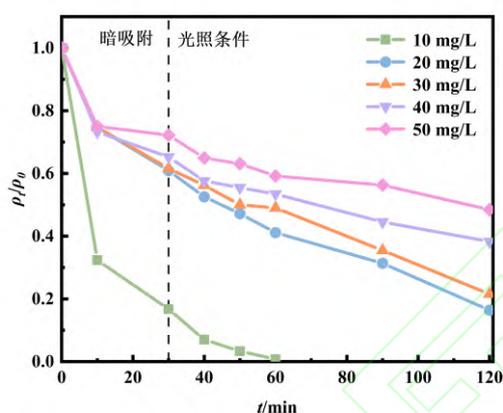


图 12 MB 初始质量浓度对光催化性能的影响

Fig. 12 Effect of initial mass concentration of MB on photocatalytic performance

只改变纳米 TiO₂/聚糠醛复合材料的用量, 考察其对质量浓度为 20 mg/L MB 溶液(pH 为中性)的光催化性能的影响, 结果如图 13 所示。在无催化剂投加下, MB 于氙灯照射下表现出显著的光稳定性, 表明光催化体系中 MB 的降解源于催化剂作用而非自身光解; 随着纳米 TiO₂/聚糠醛投加量的增加, 对 MB 的去除率相应提升。催化剂用量的增加可有效增强体系内活性位点数量及光生载流子密度, 进而提升光催化效率。

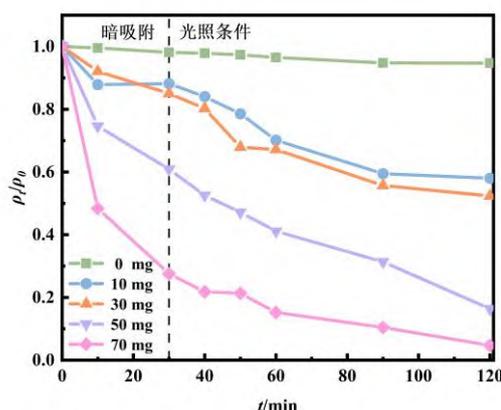


图 13 催化剂用量对光催化性能的影响

Fig. 13 Effect of catalyst dosage on photocatalytic performance

通过 HCl 溶液和 NaOH 溶液调控 MB 溶液的 pH, 只改变溶液的 pH, 考察酸碱环境对 50 mg 纳米 TiO₂/聚糠醛光催化降解 20 mg/L MB 溶液的性能的影响, 结果如图 14 所示。在酸性条件下, 材料表面质子化导致暗吸附阶段对 MB 的去除率降低; 而在碱性条件下, 材料表面显著的羟基化过程提升了其对 MB 的吸附能力, 暗反应阶段即可实现对 MB 的完全吸附去除。

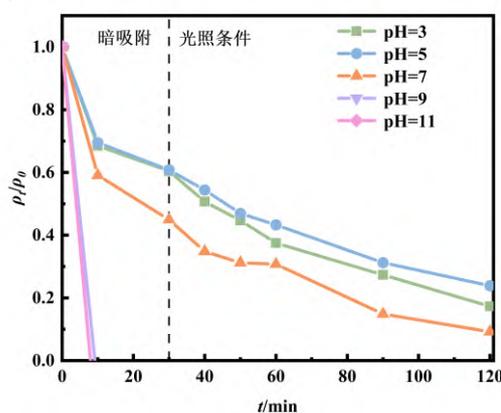


图 14 pH 对光催化性能的影响

Fig. 14 Effect of pH on photocatalytic performance

2.7 催化剂稳定性

使用 50 mg 纳米 TiO₂/聚糠醛复合材料(纳米 TiO₂ 与聚糠醛质量比为 1:1.5)催化降解质量浓度为 20 mg/L 的 MB 溶液(pH 呈中性), 进行催化剂稳定性的探究, 催化剂循环使用次数对降解率的影响如图 15 所示。

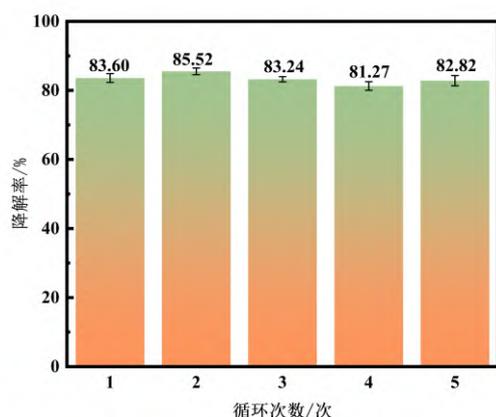


图 15 催化剂循环使用次数对降解率的影响

Fig. 15 Effect of the number of catalyst cycles on the degradation rate

由图 15 可知: 循环使用 5 次后纳米 TiO_2 /聚糠醛对 MB 的去除率为 82.82%, 相对首次光催化降解 MB 时没有明显变化, 纳米 TiO_2 /聚糠醛具有良好的稳定性和循环使用效果。在考察回收循环使用过程中, 发现纳米 TiO_2 /聚糠醛回收率比纳米 TiO_2 更高, 纳米 TiO_2 /聚糠醛光催化材料的回收率可达 53.61%, 是纳米 TiO_2 回收率的 2.41 倍。催化剂稳定性强、回收率高的优点对实际应用于光催化降解印染废水来说具有重要作用。

3 结论

本研究通过直接将糠醛聚合后得到的聚糠醛物质与纳米 TiO_2 进行物理研磨混合, 得到的纳米 TiO_2 /聚糠醛具有良好的吸附性能、更高的光吸收率, 提高了其对可见光的利用率, 促进了电子转移, 提高了光催化效率。在 MB 质量浓度为 20 mg/L 时, 投加 50 mg 纳米 TiO_2 /聚糠醛光催化材料进行光催化降解 MB 实验考察, 结果表明在仅可见光光催化下是单独纳米 TiO_2 光催化效率的 3.93 倍。糠醛在聚合过程中, 电子离域性显著增强, 促进了电子的高效转移。具有共轭高分子结构的聚糠醛在与半导体纳米 TiO_2 复合后, 能够显著拓展复合材料的光谱响应范围至可见光区, 并有效促进光生电荷的分离与传输, 进而提升其光催化活性。

声明: 文章撰写过程中使用 deepseek 对部分表述性语言进行润色。作者对润色后内容进行了审查和编辑, 并对论文内容承担全部责任。

参考文献:

- [1] Gopinath K P, Madhav N V, Krishnan A, et al. Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 270: 110906.
- [2] 李逢春, 孙辉, 于斌, 等. 共价有机框架材料/粘胶水刺非织造布的制备及其染料吸附性能[J]. *纺织学报*, 2025, 46(2): 170-179.
- [3] 王龙, 邴柳洁, 刘洋, 等. 高级氧化法处理印染废水的研究进展[J]. *中国资源综合利用*, 2024, 42(2): 105-111.
- [4] 贾爽, 黄美娟, 张博, 等. 生物基炭材料在印染废水深度处理中的应用研究进展[J]. *林产化学与工业*, 2023, 43(5): 145-156.
- [5] Huang Yu, Ai Zhihui, Ho Wingkei, et al. Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of porous Bi_2WO_6 microspheres and their visible-light-induced photocatalytic removal of NO[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(14): 6342-6349.
- [6] Helmy E T, Nemr A E, Arafa E, et al. Photocatalytic degradation of textile dyeing wastewater under visible light irradiation using green synthesized mesoporous non-metal-doped TiO_2 [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2021, 44(1): 30.
- [7] Li Minghua, Czymmek K J, Huang C P. Responses of *Ceriodaphnia dubia* to TiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles: a dynamic nano-toxicity assessment of energy budget distribution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1/2/3): 502-508.
- [8] 徐威. TiO_2 @ SiO_2 -C 复合材料的制备及光催化处理印染废水研究[J]. *化工生产与技术*, 2024, 30(5): 17-20.
- [9] Zhang Cuiqing, Li Xiaoyu, Zheng Shizheng, et al. Construction of TiO_2 nanobelts- Bi_2O_4 heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 548: 150-157.
- [10] Xu Man, Wei Chuanxin, Zhang Yunlong, et al. Coplanar conformational structure of π -conjugated polymers for optoelectronic applications[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(1): 2301671.
- [11] 闫敬越, 刘玉敏, 黄华东, 等. 附生结晶调控有机高分子半导体材料聚集态结构与性能[J]. *高分子学报*, 2024, 55(11): 1441-1462.
- [12] Jaswal A, Singh P P, Mondal T. Furfural: a versatile, biomass-derived platform chemical for the production of

- renewable chemicals[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(2): 510-551.
- [13] 王月清,申伟杰,董李,等.非贵金属催化糠醛及其衍生物加氢转化制高值化学品研究进展[J].*燃料化学学报(中英文)*,2025,53(12):1713-1725.
- [14] 苗冉冉,刘泽华,贾成成.纳米 TiO₂/聚糠醛复合物涂布纸的光催化性能[J].*天津科技大学学报*,2011,26(4):26-30.
- [15] 田清泉,张祿媛,王俊霞,等.壳聚糖/纳米纤维素/石墨烯改性纳米 TiO₂ 复合膜光催化降解性能[J].*塑料工业*,2022,50(11):58-63.
- [16] Rehman M A U, Munawar M A, Schubert D W, et al. Electrophoretic deposition of chitosan/gelatin/bioactive glass composite coatings on 316L stainless steel: a design of experiment study[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 358: 976-986.
- [17] Kulshreshtha A, Modica K J, Jayaraman A. Impact of hydrogen bonding interactions on graft-matrix wetting and structure in polymer nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(7): 2725-2735.
- [18] Beyou E, Bourgeat-Lami E. Organic-inorganic hybrid functional materials by nitroxide-mediated polymerization[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 121: 101434.
- [19] LaNasa J A, Neuman A, Riggleman R A, et al. Investigating nanoparticle organization in polymer matrices during reaction-induced phase transitions and material processing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(35): 42104-42113.
- [20] Al-Rekabe J M, Saleh H M, Hanoosh W S. Synthesis, chemical resistance and thermal behavior of polyfurfural alcohol[J].*IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 928: 052015.
- [21] Roncali J. Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems[J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(1): 173-206.
- [22] Xu Ying, Wang Guanhua, Li Wei, et al. Broad-spectrum responsive lignin-KOH co-modified graphitic carbon nitride for synergetic photocatalytic H₂O₂ production via carbon-ring embedding and defect engineering[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 503: 158655.
- [23] 洗学权,杜芳黎,龙思宇,等.碳酸钙-糖蜜生物炭复合材料的制备及其对 Pb²⁺ 的吸附性能[J/OL].*农业工程学报*,1-12[2025-12-01].<https://link.cnki.net/urlid/11.2047.S.20251202.1041.038>.
- [24] 曹铭睿,吕晟汗,金鑫,等.ZnO 纳米颗粒/石墨烯纳米片复合材料的自组装及其光催化降解亚甲基蓝的性能与机制[J].*过程工程学报*,2025,25(7):728-735.
- [25] Bhang P D, Awate S V, Gholap R S, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue on Sn-doped titania nanoparticles synthesized by solution combustion route[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 76: 264-272.
- [26] Kang Weimin, Ju Jingge, He Hongsheng, et al. Photocatalytic degradation performance of TiO₂/PTFE membrane catalyst to methylene blue[J]. *Chemistry Letters*, 2016, 45(12): 1440-1443.
- [27] 孙诗书,张大帅,孙天一,等.ZnNi/TiO_{2-x} 光催化剂的制备及其可见光催化活性研究[C]//中国环境科学学会 2024 年科学技术年会,2024:463-468.