

TiO₂毫米球可回收水处理催化材料的制备和性能研究

万佳宜

长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙

收稿日期: 2026年5月17日; 录用日期: 2026年6月17日; 发布日期: 2026年6月29日

摘要

为解决纳米催化剂在水处理过程中难以回收且可能造成二次污染这一实际难题, 本研究采用透明的磷酸氢二铝($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$)作为无机粘合剂, 将纳米二氧化钛固定在毫米级球形载体表面, 从而制备出基于二氧化钛的毫米级球形光催化剂。选取罗丹明B (RhB)和苯酚作为目标污染物, 系统评估了各组分比例和环境条件对所制备材料催化活性的影响。结果表明, 该TiO₂毫米级球光催化剂对RhB和苯酚均表现出良好的降解性能, 并在复杂的水环境中保持了令人满意的催化活性。成功开发出一种具有高稳定性和强催化活性的可回收毫米级球光催化剂。该材料在废水处理方面展现出广阔的应用前景, 有望解决纳米催化剂在水处理中面临的回收困难、材料损失及稳定性差等工程难题。

关键词

氧化钛, 毫米球催化材料, 无机粘结剂, 水处理, 可回收

Fabrication and Photocatalytic Performance of Recyclable TiO₂-Based Millimeter-Scale Spherical Photocatalysts for Water Treatment

Jiayi Wan

College of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha Hunan

Received: May 17, 2026; accepted: June 17, 2026; published: June 29, 2026

Abstract

To address the practical challenge that nanocatalysts are difficult to recover during water treatment

and may cause secondary pollution, transparent aluminum dihydrogen phosphate ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) was used as an inorganic binder to immobilize nano- TiO_2 on the surface of millimeter-scale spherical supports, thereby constructing TiO_2 -based millimeter-scale spherical photocatalysts. Rhodamine B (RhB) and phenol were selected as target pollutants to systematically evaluate the effects of composition ratio and environmental conditions on the catalytic activity of the prepared materials. The results show that the TiO_2 millimeter-scale spherical photocatalysts exhibit good degradation performance toward both RhB and phenol and maintain satisfactory catalytic activity in complex aqueous environments. A recyclable millimeter-scale photocatalyst with high stability and strong catalytic activity was successfully developed. This material shows promising potential for wastewater treatment and is expected to address engineering problems associated with nanocatalysts in water treatment, such as difficult recovery, material loss, and poor stability.

Keywords

Titanium Dioxide, Millimeter-Scale Spheres Catalytic Material, Inorganic Binder, Water Treatment, Recyclable

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

光催化技术可直接利用太阳光作为光源,被认为是最具前景的节能环保技术之一[1]-[3]。目前,已开发出多种光催化剂,例如传统的宽带隙光催化材料(如 TiO_2 和 ZnO)、新型窄带隙催化材料(包括铋基[4]、硫化物基[5]催化剂),以及聚合物基光催化剂[6]。这些材料在提高光催化效率和拓宽应用领域方面发挥了重要作用。然而,铋基材料等窄带隙催化剂存在成本高、载流子复合严重、光腐蚀显著,甚至毒性较高的问题[7]。聚合物光催化剂则表现出较低的电荷分离/传输效率和较差的稳定性,限制了其进一步的工业应用[8]。

二氧化钛(TiO_2)因其高稳定性、低成本、无毒性以及对多种有机污染物具有非选择性降解能力,被视为工业应用中最具前景的催化材料[9]-[12]。特别是,对其进行改性可解决可见光利用率低和催化活性不足等问题[13],展现出更广阔的应用前景。例如, Gopalakrishnan 等人[14]成功合成了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料,得出 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的光催化活性明显优于单独的 CoFe_2O_4 和 TiO_2 纳米颗粒。Nhu 等人[15]通过 γ 射线(Co-60)辐射法制备了 Pt 修饰的 TiO_2 纳米颗粒,掺杂 1 wt% Pt 的 TiO_2 样品具有最高的 MO 降解效率,其光催化活性提升了两倍。

光催化技术是一种有效的废水净化方法,它利用阳光直接分解水中的有机污染物[16]-[18]。该技术能够使水中的可溶性有机物无害化,弥补了传统水处理方法的不足。然而,在废水处理过程中难以回收纳米催化剂,这不仅增加了使用成本,甚至可能造成二次污染,因此纳米催化剂的回收已成为一个热门的研究课题。目前,已开发出具有磁性等特殊功能的光催化材料[19][20],将纳米催化剂制备成球体、薄膜或纳米纤维等宏观形态,可有效解决纳米催化剂回收的难题。然而,磁性光催化材料存在磁性退化以及磁性组分从催化剂上分离/脱落的问题。将其制成薄膜或进行固化会降低传质效率,从而影响废水处理性能。因此,探索在保持光催化活性的同时实现纳米催化剂牢固结合的方法至关重要。

球形结构具有优异的流动性与低滚动摩擦力,便于在水中移动。这有助于催化材料充分暴露于阳光下,提高传质效率并增强光催化性能,因此备受研究者青睐[21]。例如,将各类催化材料制备成微米级球

形催化剂已展现出卓越的光催化性能[22]。制备毫米级球形催化剂不仅便于回收,还具有广阔的实际应用前景。然而,毫米级球形催化剂仅其表面能吸收光激发,内部材料则无法暴露于光照下。因此,直接将催化材料制成毫米级球形催化剂既浪费材料,又增加了制备成本。因此,采用结合技术将纳米催化剂包覆在廉价的毫米级球形载体(聚合物球、钢球)上[23][24],既能充分利用催化剂的性能,又能节约催化材料用量并降低成本,展现出极佳的工业应用潜力。Joo 等人[25]通过温控熔融法将 TiO_2 粉末固定在膨胀聚苯乙烯(EPS)球上,获得催化性能好、质量轻的可回收水处理球形光催化材料。

固化纳米催化剂的手段有溶胶-凝胶[26]、水热[27]、提拉、化学气相沉积[28]和液相沉积[29]等方法,使用的粘结剂主要有无机粘结剂与有机粘结剂,有机粘结剂容易实现固化催化剂,但其本身容易老化,造成纳米催化剂脱落而被水冲刷流失,耐久性比较差。无机粘结剂具有优异的抗老化性、耐久性、环境友好和稳定性高等优点[30][31],使其成为污水处理中粘结剂的最佳选择。Lv 等人[32]通过使用胶体二氧化硅作为粘结剂,在玻璃基板上制备得到了 $\text{Ag}@\text{AgCl}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 多孔薄膜,具有良好的附着强度和优异的光催化性能。

在众多无机粘结剂中,磷酸盐粘结剂因其在高温下仍能保持粘结强度且有可能增强粘结强度的特点而突出,它能在高温条件下与填料表面发生化学反应,形成稳定的磷酸盐陶瓷相或复合物,尤其对陶瓷填料具有卓越的结合能力。Jiang 等人[33]使用购买的 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 粉体粘结剂制备了一种 $\text{TiO}_2/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 复合膜, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 可以防止 TiO_2 纳米颗粒团聚,增加反应位点,提高催化剂的催化活性,但是粘结剂粉末的分散问题对其复合胶体的性能影响。基于此,以氢氧化铝和磷酸为原料,制备了透明的 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 粘结剂胶体,并用其将纳米 TiO_2 包覆在毫米球填料表面,探讨了制备工艺对光催化性能的影响,成功制得了稳定好、活性高的可回收 TiO_2 基毫米球催化材料,解决纳米光催化剂在水中难回收问题。

2. 实验

2.1. 粘结剂的制备

$\text{Al}(\text{OH})_3$ (分析纯)从国药集团化学试剂有限公司购买,磷酸(分析纯)从国药集团化学试剂有限公司购买。取 7.8 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ (0.1 mol Al 元素)加入到 20 mL 去离子水中,将其倒入圆底烧瓶,随后加入 20 mL 磷酸,最后将圆底烧瓶放入 85℃ 油浴中搅拌 90 min 得到 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (0.3 mol P 元素)透明粘结剂,标记为 AIP。

2.2. 氧化钛毫米球催化材料的制备

P25 (分析纯)从麦克林购买标记为 P25,实验室自制 TiO_2 标记为 TiO_2 ,毫米球填料从江西全兴化工填料有限公司购买,尺寸为 3~5 mm 的多孔毫米球陶瓷填料。取 0.4 g P25 分散于 25 mL 的去离子水中,超声搅拌 30 min 后制成浆料。随后加入 0.1 mL 磷酸二氢铝粘结剂,搅拌 60 min 后得到磷酸二氢铝/氧化钛前驱体溶液,随后取 20 g 毫米球放入糖衣机中,使用藤原电动喷枪将上述前驱体溶液喷负在毫米球上。最后放入马弗炉中 600℃ 煅烧 120 min,得到毫米球催化材料,由于 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 的添加量为 0.1 mL,故将其命名为 P25-0.1。根据上述方法,制备了不同 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 添加量的毫米球催化材料,标记为 P25-0.2、P25-0.3 和 P25-0.4。

2.3. 表征

样品的形貌与结构采用扫描电子显微镜(JSM-7900F)、X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance)和透射电子显微镜(JSM-6360LV)进行分析。表面元素的价态通过 X 射线光电子能谱(XPS)测定。光学特性则分别通过日立 F-3010 紫外-可见漫反射光谱仪(DRS)和日立 F4500 光致发光光谱仪(PL)进行探究。采用 PEC2000

光电化学测量系统(北京普析通用仪器有限责任公司生产)、PLS-FX300HU 高均匀性集成氙灯(北京普析通用)及电化学工作站(上海辰华仪器公司)进行了电化学阻抗谱(EIS)与光电流测试,所有实验细节均参照已报道的参考文献[34] [35]。

2.4. 光催化性能评价

通过在紫外线照射下降解 RhB 和苯酚,评估了毫米级球形催化剂的光催化活性。采用 70 W 汞灯作为紫外线光源,石英皿作为反应器。

在 RhB 降解实验中,将 20 g 毫米级球形催化剂与 200 mL 5 mg/L 的 RhB 溶液一同置于反应器中,并在室温下进行。照射前,在黑暗条件下搅拌体系 30 分钟,以使催化剂与 RhB 溶液达到吸附-脱附平衡。随后将汞灯置于距石英反应器 19 cm 处。在预定时间间隔内,每次取 4 mL 样品,并使用紫外-可见分光光度计记录 554 nm 处的吸光度。

在苯酚降解实验中,将 20 g 毫米级球形催化剂与 200 mL 10 mg/L 苯酚溶液一同置于反应器中,于室温下进行。照射前,在黑暗中搅拌体系 30 分钟,以使催化剂与溶液之间达到吸附-脱附平衡。随后将汞灯置于石英反应器上方 19 cm 处。在预定时间间隔内,取 4 mL 样品,并使用紫外-可见分光光度计记录 270 nm 处的吸光度。

2.5. 水中常见离子的抗干扰实验

配制了浓度均为 10 mmol/L 的 NaCl、Na₂SO₄ 和 NaHCO₃ 水溶液,分别作为 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 干扰离子。操作步骤如下: 1) 三个平行反应器中各加入 200 mL RhB 溶液; 2) 向每个反应器中加入 20 mL 上述离子溶液中的一种,使体系中相应离子的最终浓度达到 1 mmol/L,以模拟实际水体中的离子浓度; 3) 加入 20 g P25-0.2 毫米级球形催化剂,并在避光条件下进行 30 分钟吸附,以达到吸附-脱附平衡; 4) 进行紫外线照射,照射 2 小时后取 4 mL 溶液样品,测定其在 554 nm 处的吸光度; 5) 采用不含干扰离子的空白组作为对照,计算不同离子存在下的降解效率。

2.6. 机械坚固性与抗冲蚀性能测试

将 P25-0.2 毫米级球形催化剂置于 80°C 烘箱中干燥至恒重,并精确记录其质量为 m₁。随后将样品置于 200 mL 去离子水中,在 300 r/min 的磁力搅拌下持续冲洗 2 小时。随后取出球体,用去离子水轻轻冲洗以去除表面残留物,并再次在 80°C 下干燥至恒重;记录该质量为 m₂。在冲洗前后拍摄宏观光学照片,以检查涂层脱落、粉末损失及损伤情况。质量损失率按以下公式计算:质量损失率 = (m₁ - m₂)/m₁ × 100%。

3. 结果与讨论

3.1. 物相分析

图 1(a)显示了 P25 和 P25-0.2 的 XRD 图谱。P25 呈现金红石结构,与金红石 TiO₂ 的标准 PDF 卡 (PDF#21-1272)一致。对于 P25-0.2 样品,仅观察到 P25 的特征衍射峰,未出现偏磷酸铝的明显衍射峰,这可能是由于其含量较少,低于检测限所致。图 1(b)~(d)显示了 P25 和 P25-0.2 的 XPS 谱图。XPS 总谱表明, P25-0.2 样品在 134.1 eV 和 74.9 eV 处分别呈现出明显的 P2p 和 Al2p 峰,证实 Al(H₂PO₄)₃ 在高温分解后转化为 Al(PO₃)₃。同时, Ti2p 的结合能出现轻微的正向偏移。高分辨率 O1s 光谱进一步显示,改性后表面羟基(-OH)的贡献有所增加。Al(PO₃)₃ 的引入提高了材料表面的羟基含量,这有利于光催化性能。这些结果共同表明 PO₃³⁻ 基团与 TiO₂ 表面之间形成了化学键,暗示了两者之间存在强烈的界面相互作用。

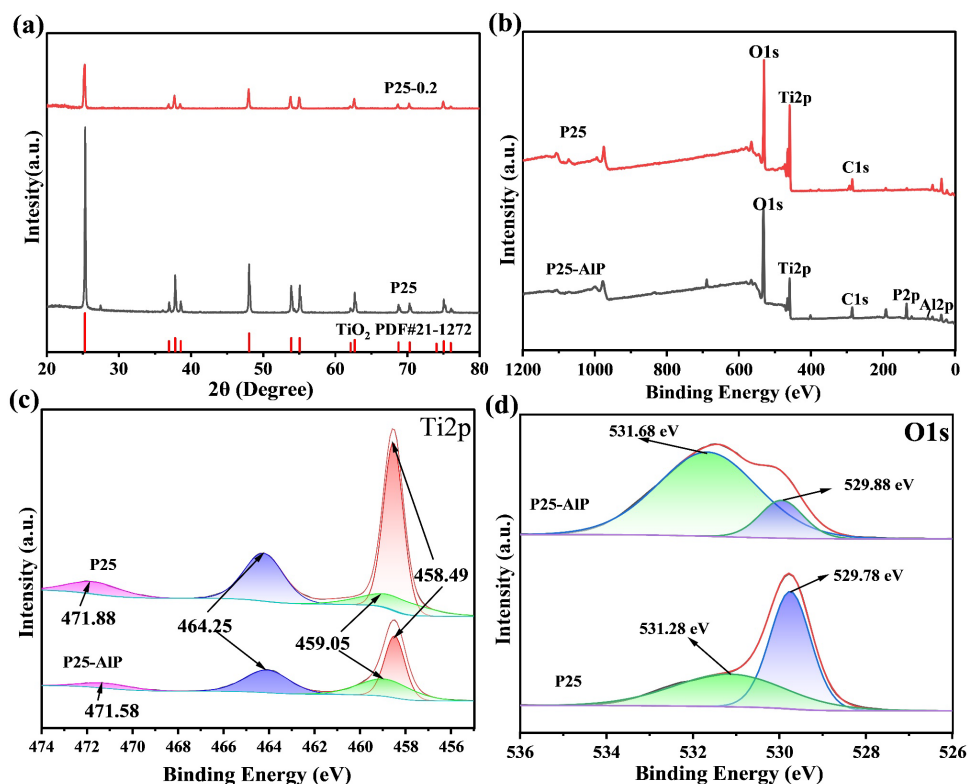


Figure 1. P25 and P25-0.2: XRD spectrum (a) and XPS spectrum: (b) full spectrum, (c) Ti2p spectrum and (d) O1s spectrum
图 1. P25 和 P25-0.2 的 XRD 谱图(a) 及 XPS 谱: (b) 全谱图, (c) Ti2p 能谱, (d) O1s 能谱

3.2. 形貌分析

图 2(a)和图 2(b)展示了不同 TiO_2 样品的扫描电子显微镜(SEM)图像。如图 2(a)所示, P25 的粒径约为 100 nm。图 2(b)展示了 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3/\text{P25}$ 复合涂层的 SEM 图像, 其中 P25 的粒径保持不变。涂层表面覆盖着一层 P25 纳米颗粒, 未观察到明显的 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 体相形态。这表明该涂层由表层的 P25 纳米颗粒与底层的 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 层结合而成, 从而实现了 P25 的固定化。图 2(c)和图 2(d)是毫米级球形催化剂的光学照片。对比图 2(c)和图 2(d)可知, 原始球形填料的表面呈深棕色, 经 P25 复合胶体包覆后, 表面变为白色, 表明 TiO_2 涂层已成功附着于载体表面。P25 负载后, 填料质量增加了 0.56 g, 进一步证实了毫米级球形催化剂的制备成功。

3.3. 光催化性能分析

图 3(a)和图 3(b)分别展示了采用不同 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 含量制备的 P25 毫米级球形催化剂的 RhB 降解曲线, 以及相应的动力学拟合结果。如图 3(a)所示, 空白组仅表现出微弱的光解作用, 120 分钟内的 RhB 去除率不足 20%。相比之下, 所有载有 P25 的球体均表现出显著的催化活性, 且随着 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 含量的增加, 降解效率先升后降。其中, P25-0.2 表现出最佳活性, 在 120 分钟内实现了 80% 的 RhB 降解率, 显著高于其他样品。一级动力学拟合结果进一步表明, 所有样品的降解过程均遵循一级动力学模型。P25-0.2 的反应速率常数分别是 P25-0.1、P25-0.3、P25-0.4 和空白组的 1.72 倍、1.82 倍、1.96 倍和 5.97 倍, 这进一步证明了其优异的光催化活性。

可回收光催化材料的循环稳定性是工程应用的关键指标。图 3(c)展示了 P25-0.2 在 10 个循环中的 RhB 降解性能。随着循环次数的增加, 降解效率仅略有下降: 第一循环时约为 80%, 第十循环时仍保持

在 72%以上, 总降幅不足 10%。该结果表明, 以 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 作为无机粘合剂制备的毫米级 TiO_2 球形催化剂具有优异的结构和催化稳定性, 长期使用过程中不易失活, 从而满足了实际水处理中反复使用的要求。

为了验证其对难降解有机污染物的适用性, 进一步研究了最优样品 P25-0.2 对苯酚的降解性能, 如图 3(d)所示。在相同的实验条件下, 空白组几乎未显示出苯酚的降解, 而 P25-0.2 样品在 120 分钟内实现了约 65%的苯酚降解, 表明其对酚类污染物具有良好的催化矿化能力, 并具有处理实际工业废水的潜力。

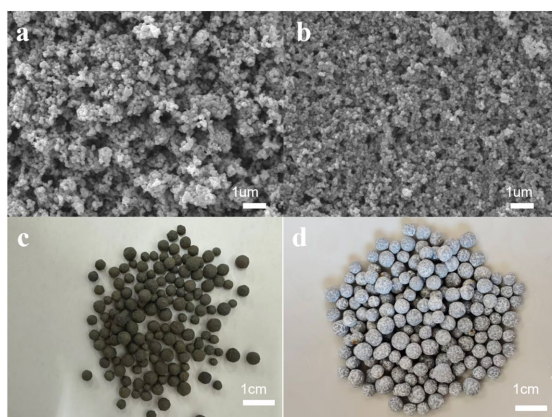


Figure 2. Scanning electron microscope (SEM) images of different titanium dioxide samples: (a) P25 and (b) $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3/\text{P25}$ coatings; Optical photos of millimeter spherical catalyst: (c) spherical filler and (d) P25mm spherical catalyst

图 2. 不同二氧化钛样品的扫描电子显微镜(SEM)图像: (a) P25 和(b) $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3/\text{P25}$ 涂层; 毫米级球形催化剂的光学照片: (c) 球形填料和(d) P25 毫米级球形催化剂

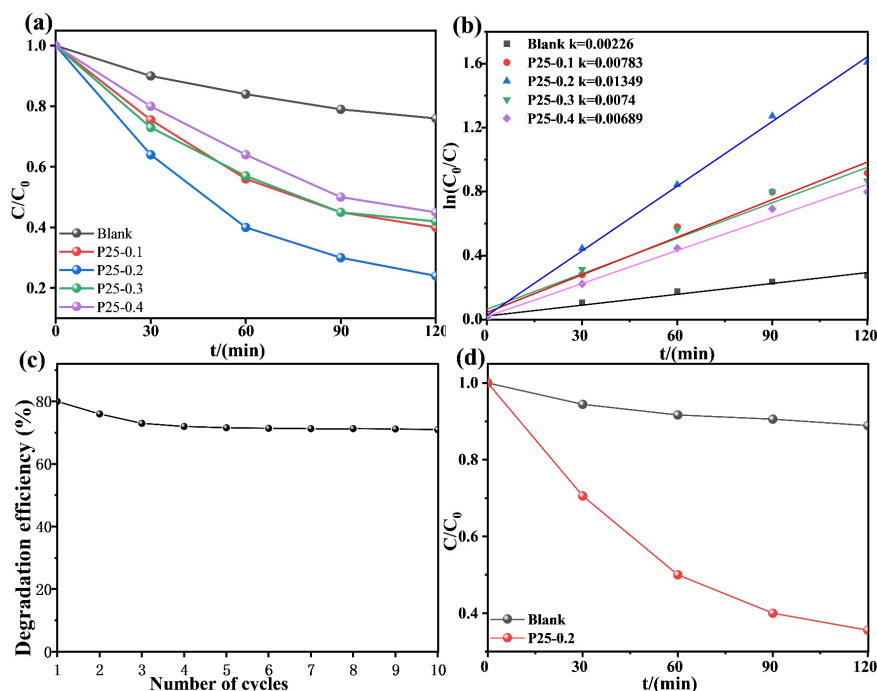


Figure 3. Photocatalytic performance of the sample: (a) RhB degradation curve of P25mm sphere with different $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ content; (b) The corresponding first-order kinetic fitting curve in Figure (a); (c) Cyclic performance of P25-0.2 for RhB degradation; And (d) the phenol degradation curve of P25-0.2

图 3. 样品的光催化性能: (a) 不同 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 含量的 P25 毫米级球体的 RhB 降解曲线; (b) 图(a)中对应的一阶动力学拟合曲线; (c) P25-0.2 对 RhB 降解的循环性能; 以及(d) P25-0.2 的苯酚降解曲线

3.4. 水中常见离子对光催化性能的影响

在实际水系统中, Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 等丰富的无机离子可能会捕获活性物种, 从而影响光催化性能。如图 4 所示, 1 mmol/L Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 P25-0.2 毫米级球体降解 RhB 的抑制作用相对较弱, 降解率分别为 76.8% 和 74.3%, 仅比空白组(80.0%)低 3.2% 和 5.7%。相比之下, HCO_3^- 对 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}^2-$ 表现出更明显的淬灭效应, 导致降解率降至 67.6%, 降幅达 12.4%。总体而言, 这些结果表明该催化剂在典型的离子条件下保持着较高的活性, 并具有良好的抗干扰能力, 使其适用于实际的废水处理。

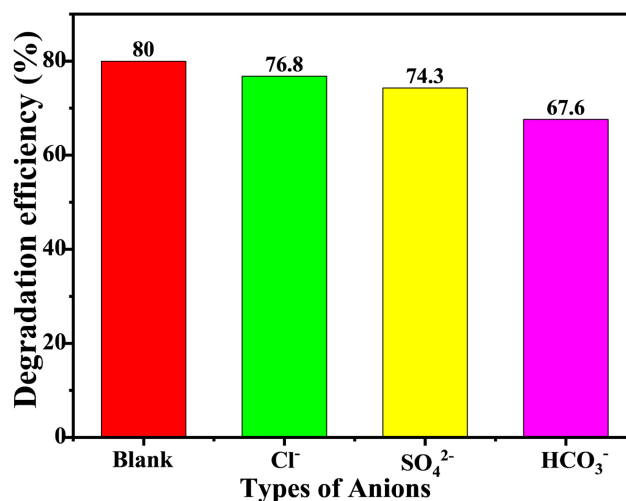


Figure 4. Effects of different anions on the degradation of RhB by P25-0.2mm spherical catalyst
图 4. 不同阴离子对 P25-0.2 毫米级球形催化剂降解 RhB 的影响

3.5. 机械坚固性与抗磨损性能

机械稳定性对于可回收光催化材料的长期使用至关重要。如图 5 所示, 在 300 r/min 的磁力搅拌下经 2 小时冲洗后, P25-0.2 毫米级球体表面的白色 TiO_2 涂层仍保持均匀完整, 未出现粉体脱落、剥离或损伤。根据称重结果, 质量损失率仅为 0.21%, 表明几乎没有质量损失。这些结果表明, 以磷酸二氢铝作为无机粘合剂制备的 TiO_2 毫米级球形催化剂具有较强的附着力、较高的机械稳定性以及优异的抗水流冲刷能力, 能够满足实际水处理中长期循环使用的要求。

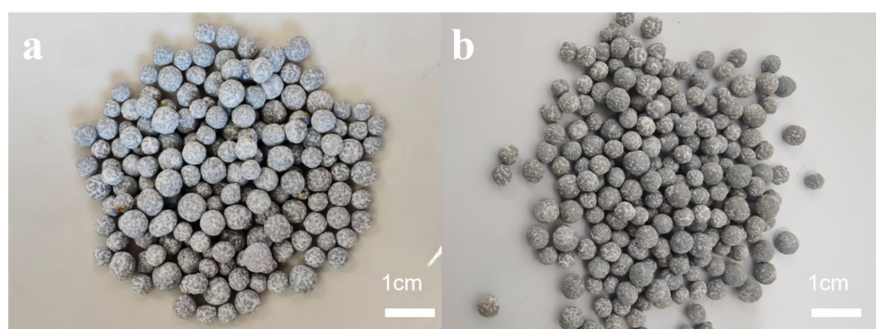


Figure 5. Macro images of P25-0.2mm spherical catalyst before and after flushing: (a) Before flushing; (b) After stirring/rinsing at 300 r/min for 2 hours

图 5. P25-0.2 毫米级球形催化剂在冲洗前后的宏观图像: (a) 冲洗前; (b) 以 300 r/min 搅拌/冲洗 2 小时后

3.6. 光催化性能的机理分析

图 6(a)展示了纯 P25 和 P25-0.2 的紫外 - 可见漫反射光谱及其对应的 Tauc 图。两种样品在 200~400 nm 的紫外区域均表现出强烈的本征吸收,而在可见光区域,吸光度则显著降低,这与宽带隙半导体的特性一致。Tauc 拟合结果表明,纯 P25 的带隙约为 3.16 eV,而 P25-0.2 的带隙缩窄至 3.10 eV。结合 XPS 结果,这可归因于偏磷酸铝在 TiO₂ 表面引入了局域缺陷态和浅杂质能级。由于这只是表面改性,带隙缩窄程度有限,且未观察到可见光响应的明显红移。

图 6(b)显示了在 325 nm 激发波长下,不同 Al(H₂PO₄)₃ 含量的样品的 PL 发射光谱。所有样品都在 390 nm 左右显示出强烈的发射峰,这对应于 TiO₂ 中的带间跃迁和与缺陷相关的辐射复合。在 0.1~0.4 mL 的 Al(H₂PO₄)₃ 用量范围内,主发射峰的强度先下降后上升,P25-0.2 样品的荧光强度最低。这表明适度的改性可以捕获光生电子并抑制载流子复合。然而,偏磷酸铝的引入通常会降低 P25 的光催化活性,只有在添加量为 0.2 mL 时,这种负面影响才会暂时缓解。过量添加可能导致偏磷酸铝聚集,形成复合中心并加剧载流子损失。未观察到荧光峰位置的明显偏移,表明 TiO₂ 的固有电子结构未发生改变,仅调节了载流子的动力学行为。

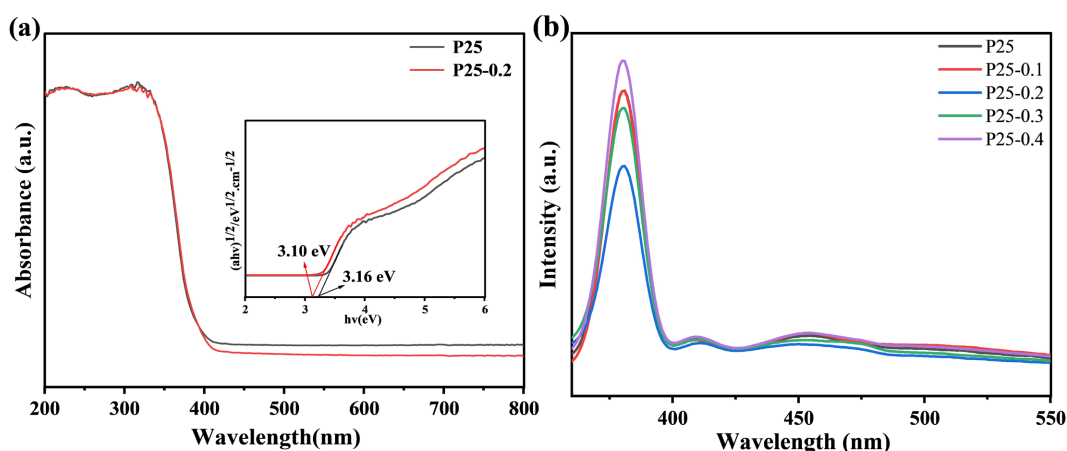


Figure 6. Spectra of different samples: (a) Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra; (b) fluorescence spectrum (PL)
图 6. 不同样品的光谱: (a) 紫外 - 可见漫反射光谱; (b) 荧光光谱(PL)

图 7(a)显示了纯 P25 以及不同 Al(H₂PO₄)₃ 含量的样品的电化学阻抗谱,表 1 列出了相应的溶液电阻 (R_s)和电荷转移电阻(R_{ct})。所有样品的奈奎斯特图在高频区呈现半圆,在低频区呈现斜线。高频半圆的直径对应于 R_{ct},反映了光生载流子的界面分离和传输效率。如表 1 所示,当 Al(H₂PO₄)₃ 含量从 0 增加到 0.3 mL 时,R_s 从 8.005 升至 10.32 Ω,这可归因于偏磷酸铝在 P25 表面形成的物理覆盖层导致接触电阻增大。相比之下,R_{ct} 先减小后增大;P25-0.2 表现出最低的 R_{ct} 值(5273 Ω),表明适量的改性可促进电荷转移并抑制载流子复合,而过量添加则会因聚集效应阻碍载流子传输,导致 R_{ct} 增加。尽管 P25-0.2 展现出最高的界面电荷转移效率,但 R_s 的增加仍导致整体光催化性能出现一定程度的下降。

图 7(b)中的瞬态光电流响应表明,在间歇性光照下,P25-0.2 的光电流密度显著高于纯 P25。这表明,适量偏磷酸铝在降低 R_{ct} 方面的积极作用,超过了其覆盖活性位点的负面影响。此外,两种样品均表现出稳定的光电流循环,证实了电极结构的可靠性。这一结果与电化学阻抗谱(EIS)中观察到的 R_{ct} 下降趋势一致,表明偏磷酸铝通过调节 P25 的表面电子结构并提高载流子分离效率,能够提升光生载流子的利用效率。

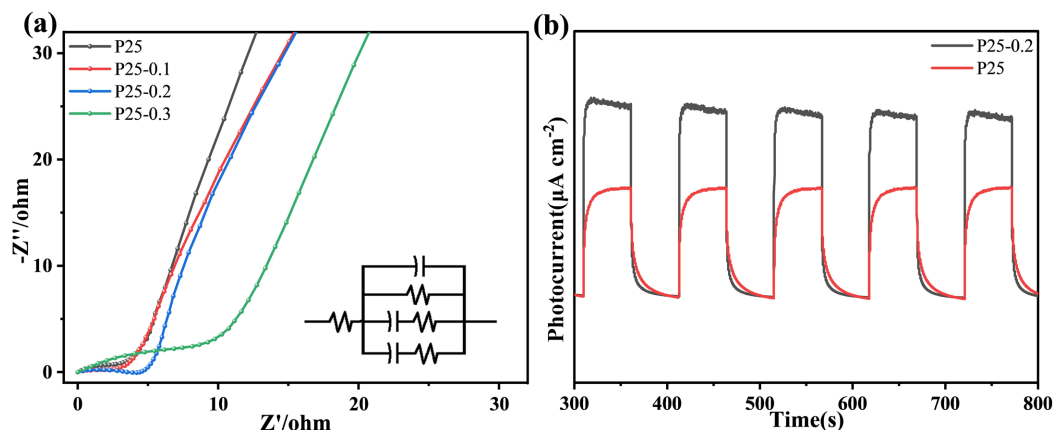


Figure 7. Electrochemical performance of the sample: (a) Electrochemical impedance spectrum (EIS) curve; (b) i-t curve
图 7. 样品的电化学性能: (a) 电化学阻抗谱(EIS)曲线; (b) i-t 曲线

Table 1. Rs and Rct values of different samples
表 1. 不同样本的 Rs 和 Rct 值

Sample	Rs (Ω)	Rct (Ω)
P25	8.005	8450
P25-0.1	9.031	5777
P25-0.2	9.534	5273
P25-0.3	10.32	6147

为验证光催化反应的活性物种,对 P25-0.2 样品进行了活性物种捕获实验,在 P25-0.2 和 RhB 的混合溶液中分别加入草酸(OA, 捕获·OH)和抗坏血酸(AA, 捕获·O₂),结果如图 8 所示,可以发现,两种捕获剂均可抑制 P25-0.2 样品的光催化反应,其中 AA 对 P25-0.2 样品的光催化反应抑制更为明显,说明·O₂ 在 P25-0.2 样品的光催化反应中占据主要地位,·OH 占据次要地位。

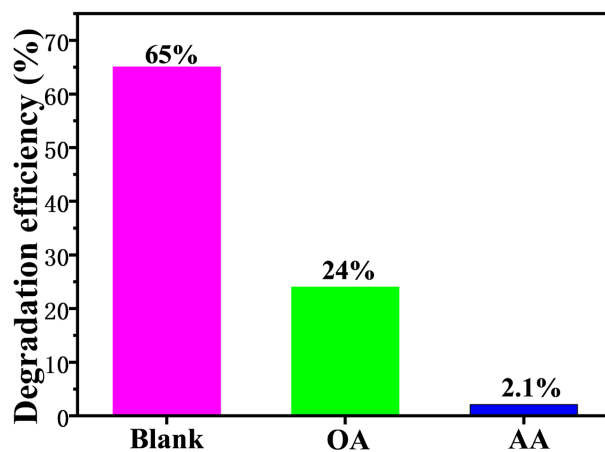


Figure 8. Effects of various quenchers on the photocatalytic reaction of P25-0.2 sample
图 8. 各种猝灭剂对 P25-0.2 样品光催化反应的影响

Table 2. Performance comparison between this work and immobilized TiO₂ photocatalyst in recent years
表 2. 本工作与近年固定化 TiO₂ 光催化剂性能对比

催化剂体系	光源	目标污染物	表观速率常数 k (min ⁻¹)	循环次数	核心优势
本工作: P25-0.2 毫米球	紫外	RhB	0.01349	10 次	可毫米级回收、粘结强、抗离子干扰
TiO ₂ /Al(H ₂ PO ₄) ₃ 膜[33]	紫外	RhB	0.008	5 次下降明显	无机粘结、耐老化
EPS/TiO ₂ 球[25]	紫外	MB (亚甲基蓝)	0.009	6 次	轻质浮力好、载体廉价
Ag@AgCl/g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ 膜[32]	紫外	RhB	0.001	8 次	多组分协同, 活性高

4. 结论

在本研究中, 通过喷涂工艺结合高温煅烧, 成功制备了兼具良好机械强度和光催化活性的 P25 基毫米级球形光催化剂。本研究特别关注了 Al(H₂PO₄)₃ 用量对材料微观结构、光学性质及催化性能的调控作用(表 2)。结果表明, 在不改变 TiO₂ 固有晶相的前提下, 引入适量的 Al(H₂PO₄)₃ 并使其在高温分解后转化为偏磷酸铝, 可有效改性材料表面。这种改性不仅缩小了材料的带隙, 还显著抑制了光生载流子的复合, 并提高了界面电荷分离效率, 从而为光催化反应提供了充足的活性物种。该制备过程简便、环保且易于实现工业化生产。它既保留了 P25 纳米颗粒的高催化活性, 又有效解决了纳米催化剂在实际应用中难以分离和回收的工程难题。因此, 本研究为高效水处理光催化材料的实际开发提供了可行的技术路线和理论参考。

参考文献

- [1] Zhou, H., Wang, H., Yue, C., He, L., Li, H., Zhang, H., et al. (2024) Photocatalytic Degradation by TiO₂-Conjugated/coordination Polymer Heterojunction: Preparation, Mechanisms, and Prospects. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **344**, 123605. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123605>
- [2] Malini, B. and Gandhimathi, R. (2024) Benefits and Challenges of Nanotechnology-Based Photocatalysts in Achieving a Pollution Free Environment. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **105**, 5110-5132. <https://doi.org/10.1080/03067319.2024.2384653>
- [3] Sun, N., Si, X., He, L., Zhang, J. and Sun, Y. (2024) Strategies for Enhancing the Photocatalytic Activity of Semiconductors. *International Journal of Hydrogen Energy*, **58**, 1249-1265. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.319>
- [4] Liu, J., Du, S., Zhu, Q., Labidi, A., Wang, H. and Wang, C. (2024) Recent Progress on Bismuth-Based Materials for Full-Spectrum-Driven Photocatalysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12**, Article ID: 114790. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114790>
- [5] Tan, G., Shao, Z. and Tang, D. (2025) Synthesis of Molybdenum Disulfide/Covalent Organic Frameworks Composite for Efficient Solar-Driven Hydrogen Production and Pollutant Degradation. *Materials Research Bulletin*, **182**, Article ID: 113187. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2024.113187>
- [6] Nayak, B., Roy, S., Sanke, D.M., Munde, A.V. and Zade, S.S. (2025) Visible Light Promoted Oxygenation of Oxazolidinones by an Anthraquinone-Resorcinol Based Donor-Acceptor Polymer as a Heterogeneous Photocatalyst. *Chemical Communications*, **61**, 14665-14668. <https://doi.org/10.1039/d5cc03245h>
- [7] Yuan, Z.H., Jiang, L., Yang, H., Liang, Z., Zhang, D., Li, B., et al. (2025) Recent Progress and Challenges of Bismuth-based Photocatalysts: Fundamentals and Applications. *Small*, **21**, Article No. 42. <https://doi.org/10.1002/sml.202506133>
- [8] Kotp, M.G. and Kuo, S.W. (2024) Harnessing Solar Energy with Porous Organic Polymers: Advancements, Challenges, Economic, Environmental Impacts and Future Prospects in Sustainable Photocatalysis. *Materials Today Chemistry*, **41**, Article ID: 102299. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102299>
- [9] Du, W., Zhu, C., Zhang, W., Liu, Q., Li, G., Liang, Y., et al. (2025) Pt-Rh Alloy as Highly Efficient Cocatalyst Boosting Photocatalytic Hydrogen Production on TiO₂. *ACS Materials Letters*, **7**, 3095-3102. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.5c00894>

- [10] Jiang, H., Yang, K., Cao, S., Yu, S., Sun, X., Shou, S., *et al.* (2025) *In-Situ* Oxidation of CoOOH Decorated on P25 Heterostructure as the Co-Catalyst for Enhanced Photodegradation of Organic Pollutants. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **193**, Article ID: 109522. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2025.109522>
- [11] Martínez-Hernández, J., Parra-Reyes, N., Galindres-Jiménez, D.M., Murillo-Acevedo, Y. and Moreno-Piraján, J.C. (2024) Kinetic Study of Phenol, 4-Nitrophenol and 2,4-Dinitrophenol Photodegradation Using Degussa P25 TiO₂ and Mesoporous TiO₂. *Journal of Water Process Engineering*, **66**, Article ID: 105922. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105922>
- [12] Yahiaoui, I., Gómez-Avilés, A., Aissani-Benissad, F., Bedia, J. and Belver, C. (2024) Solar Photocatalytic Degradation of Acetaminophen with TiO₂ P25 Immobilized on a Glass Plate by Heat Attachment Method. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **137**, 2867-2881. <https://doi.org/10.1007/s11144-024-02642-w>
- [13] Zheng, Y.M., Liu, Y.Y., Guo, X.L., Chen, Z., Zhang, W., Wang, Y., *et al.* (2020) Sulfur-Doped g-C₃N₄/rGO Porous Nanosheets for Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Refractory Contaminants. *Journal of Materials Science & Technology*, **41**, 117-126. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.09.018>
- [14] Gopalakrishnan, K.M., Ragul, R., Vallarasu, K., Anitha, R. and Vijayalakshmi, V. (2025) Exploring CoFe₂O₄/TiO₂ NCs for High-Efficiency UV-Driven Organic Dye Degradation. *Journal of Materials Chemistry C*, **13**, 21561-21573. <https://doi.org/10.1039/d4tc05022c>
- [15] Nhu, V.T.T. and Nguyen, V.T. (2025) Pt/TiO₂ Nanoparticles Synthesized via Gamma Irradiation to Improve Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Visible Light. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **558**, Article ID: 165560. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2024.165560>
- [16] Jiang, F., Zhang, Y., Xu, X., Mao, Y., Wang, M., Yang, B., *et al.* (2025) Application of Cysteine with Cu²⁺ to Strengthen Fenton-Based Treatment of Coking Wastewater Used Ferric Sludge as a Source of Iron Catalyst: Cl⁻ Removal and Fe³⁺/Fe²⁺ Cycling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **13**, Article ID: 117556. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.117556>
- [17] Wang, C., Chen, P.L., Li, H.L., Cheng, X., Zhang, J. and Ni, M. (2026) Photoelectrocatalytic Hydrogen Evolution Combined with Organic Waste Water Treatment by Red Mud Derived Catalysts. *Journal of Power Sources*, **661**, Article ID: 238600. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.238600>
- [18] Qiu, J.Y., Liu, R.X., Yu, T., Li, W., Wu, L., Zhong, W., *et al.* (2026) Piezoelectric Catalysis for Selective Recovery of Precious Metals (Cu and Au) from Waste CPUs. *Separation and Purification Technology*, **389**, Article ID: 136854. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2026.136854>
- [19] Wang, J., Zhang, Q., Deng, F., Luo, X. and Dionysiou, D.D. (2020) Rapid Toxicity Elimination of Organic Pollutants by the Photocatalysis of Environment-Friendly and Magnetically Recoverable Step-Scheme SnFe₂O₄/ZnFe₂O₄ Nanoheterojunctions. *Chemical Engineering Journal*, **379**, Article ID: 122264. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122264>
- [20] López, J., Rey, A., Viñuelas-Zahinos, E. and Álvarez, P.M. (2023) Preparation of a New Green Magnetic Fe₃O₄@TiO₂-P25 Photocatalyst for Solar Advanced Oxidation Processes in Water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article ID: 109999. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109999>
- [21] Xu, D.S., Zhang, S.S. and Qin, Y. (2024) Study of the Micromechanical Properties and Dissolution Characteristics of Porous Coral Reef Limestone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **129**, e2024JB029131. <https://doi.org/10.1029/2024jb029131>
- [22] Yang, W.W. and Bu, Q.W. (2024) Microsphere Structure Enhances the Photocatalytic Performance of TiO₂-CdS Heterojunction. *Materials Letters*, **367**, Article ID: 136619. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136619>
- [23] Liu, X.T., Hu, C.H., Wu, J.J., *et al.* (2021) The Assembly of Novel Ag-Based NP@MOFs Mesoporous Spherical Composites and Their Enhanced Catalytic Performance in Photodegradation and Chemical Conversion of CO₂ with Epoxide. *Journal of Solid State Chemistry*, **296**, Article ID: 121889. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121889>
- [24] YU, W.B., Ma, C.S., Ma, Y.H., *et al.* (2025) Boosting Electromagnetic Wave Absorbing Capacity of Al₂O₃ Coating through *in Situ* Generating Nano TiO_{1.81} from Ti₂AlC MAX Phases. *Advanced Functional Materials*, **35**, Article No. 9. <https://doi.org/10.1002/adfm.202504393>
- [25] Joo, J.C., Lee, S., Ahn, C.H., Lee, I., Liu, Z. and Park, J. (2016) Development of Titanium Dioxide (TiO₂)-Immobilized Buoyant Photocatalyst Balls Using Expanded Polystyrene (EPS). *Ecology and Resilient Infrastructure*, **3**, 215-220. <https://doi.org/10.17820/eri.2016.3.4.215>
- [26] Huang, Y.C., Chen, L.F., Huang, Y.H., *et al.* (2023) Recyclable Nanocomposites for Carbon Dioxide Fixation and Membrane Separation Using Waste Polycarbonate. *Chemical Engineering Journal*, **452**, Article ID: 139262. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139262>
- [27] Wang, Q., Huang, S.S., Cui, X.F., *et al.* (2022) Constructing Recyclable NiF₂O₄/MoS₂ Z-Scheme Photocatalysts with Enhanced Catalytic Activity. *Journal of Materials Science*, **57**, 3525-3537. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06774-5>

-
- [28] Wang, Z.Z., Li, S., Wang, J.Y., *et al.* (2022) A Recyclable Graphene/Ag/TiO₂ SERS Substrate with High Stability and Reproducibility for Detection of Dye Molecules. *New Journal of Chemistry*, **46**, 18787-18795. <https://doi.org/10.1039/d2nj02577a>
- [29] Ren, A.H., Rius-Ayra, O., Kang, M. and Llorca-Isern, N. (2025) Mechanically Robust Superhydrophobic Coatings for Efficiency and Recyclable Microplastic Removal. *Progress in Organic Coatings*, **205**, Article ID: 109328. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2025.109328>
- [30] Gong, X.L., Hu, S.L. and Fan, Z.T. (2024) Research, Application and Development of Inorganic Binder for Casting Process. *China Foundry*, **21**, 461-475. <https://doi.org/10.1007/s41230-024-4060-3>
- [31] Ai, C.M., Liu, C., Sun, P.P., *et al.* (2025) Na₂CO₃-SiO₂-H₂O Nanofluids Synergistically Treats Coal Dust and Hydrogen Sulfide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **13**, 10.
- [32] Lv, X., Wang, T.H. and Jiang, W. (2018) Preparation of Ag@AgCl/g-C₃N₄/TiO₂ Porous Ceramic Films with Enhanced Photocatalysis Performance and Self-Cleaning Effect. *Ceramics International*, **44**, 9326-9337. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.145>
- [33] Jiang, W., Qiu, Z., Yao, W., Zhu, Y. and Cui, W. (2017) TiO₂/Al(H₂PO₄)₃ Composite Film as Separation-Free and Washing-Resistance Photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **204**, 43-48. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.026>
- [34] Chen, C., Liu, X., Fang, Q., Chen, X., Liu, T. and Zhang, M. (2020) Self-Assembly Synthesis of CuO/ZnO Hollow Microspheres and Their Photocatalytic Performance under Natural Sunlight. *Vacuum*, **174**, Article ID: 109198. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109198>
- [35] Mei, W., Chen, C., Chen, X., Liu, X., Yang, Z., Ding, F., *et al.* (2018) Low-Temperature Construction of MoS₂ Quantum Dots/ZnO Spheres and Their Photocatalytic Activity under Natural Sunlight. *Journal of Colloid and Interface Science*, **530**, 714-724. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.015>