

BaSnO₃ 钙钛矿光催化降解邻苯二甲酸二乙酯的机理研究

叶权运,李 想,马晓蕊,李沛然,柳王荣,贺德春,余 磊* (生态环境部华南环境科学研究所,广东 广州 510530)

摘要: 以邻苯二甲酸二乙酯(DEP)为目标污染物,研究了 BaSnO₃ 锡酸盐钙钛矿在模拟太阳光条件下对其光催化降解的潜力。现代谱学表征结果表明 BaSnO₃ 钙钛矿具有丰富的氧空位、结构缺陷和优异的光催化活性,在 500W 氙灯照射下,120min 内能降解 91.8% 的 DEP(10mg/L),降解过程符合准一级动力学,且 BaSnO₃ 钙钛矿在 pH 值 3.0~9.0 范围内均保持良好的催化性能。光生空穴(h^+)、超氧自由基($O_2\cdot^-$)和羟基自由基($\cdot OH$)均参与了光降解反应,其中 $O_2\cdot^-$ 起最主要的降解作用。通过密度泛函理论计算(DFT)对 DEP 的降解路径和机理进行研究,发现活性氧基团(包括 $O_2\cdot^-$ 和 $\cdot OH$)对 DEP 苯环羟基化和脂肪链断裂起重要贡献。

关键词: 锡酸盐; 钙钛矿; 光催化; 邻苯二甲酸二乙酯; 密度泛函理论

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)03-1208-08

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20221009.013

Insights into photocatalytic degradation of diethyl phthalate over BaSnO₃ perovskite. YE Quan-yun, LI Xiang, MA Xiao-rui, LI Pei-ran, LIU Wang-rong, HE De-chun, SHE Lei* (South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510530, China). *China Environmental Science*, 2023,43(3): 1208~1215

Abstract: The photocatalytic degradation potential of BaSnO₃ stannate perovskite was investigated under simulated sunlight, where diethyl phthalate (DEP) was selected as the probe pollutants. The results of modern spectral analysis showed that BaSnO₃ perovskite with abundant oxygen vacancies, structural defects, and excellent photocatalytic activity could effectively degrade 91.8% of DEP through pseudo-first-order reaction kinetics, and it also remained good degradation efficiency in the pH from 3.0 to 9.0. The photogenerated holes (h^+), superoxide ($O_2\cdot^-$), and hydroxyl radicals ($\cdot OH$) participated in the photo-degradation, among which $O_2\cdot^-$ played the most important role. Furthermore, the degradation mechanism was explored using density functional theory (DFT) calculations, proving that the reactive oxygen species (including $O_2\cdot^-$ and $\cdot OH$) were responsible for the hydroxylation of benzene ring and the breaking of the aliphatic chain, while h^+ was prone to break the aliphatic chain.

Key words: stannate; perovskite; photocatalysis; diethyl phthalate; density functional theory

邻苯二甲酸二乙酯(DEP)不仅是应用最广泛的塑化剂之一,也是常见的内分泌干扰物(EDCs)^[1-2],DEP 会影响自然激素的代谢活动以及内分泌系统的正常运作,有时甚至会产生“三致”效应^[3],因此被许多国家和地区列为重点控制污染物^[4].已有许多文献报道了 DEP 的去除方法^[5],其中高级氧化法(AOPs)被认为是最有效的工艺之一.Zhang 等^[6]发现,利用 CuFe₂O₄@多层碳纳米管活化过硫酸盐(PS)可以有效降解 DEP.本课题组^[7]的研究结果也表明,生物炭@层状双氢氧化物(BC@LDH)复合材料表现出良好的光催化能力,能有效去除 DEP.与 Fenton 反应或 PMS/PS 活化法相比,光催化不需要额外添加活化剂,具有操作简单和环境友好等优点.虽然已有许多研究能有效光催化降解 DEP,但是催化材料普遍存在合成复杂、价格昂贵等问题,限制了其广泛应用.因此,开发低成本且高效的光催化剂仍然是研究的重点.此外,光催化过程中电子转移、自由基反应途径等微界面反应机理尚不清楚,值得进一步研究^[8].

锡酸盐钙钛矿氧化物,其通式为 MSnO₃(M 为金属元素),近年来被广泛应用于二氧化碳的还原^[9]以及水的裂解等^[10].由于锡酸盐钙钛矿独特的理化性质,以及丰富的晶体缺陷,使其也具备光催化方面的潜力.锡酸盐钙钛矿结构中阳离子和阴离子 O²⁻之间的氧空位还可以加速氧分子在表面位点的吸附,大大提高了光催化降解的效率^[11],基于这些方面考虑,锡酸盐钙钛矿在光催化领域受到关注.例如,Sales 等^[12]合成了 Sr_{1-x}Ba_xSnO₃ 钙钛矿并发现其在 UV 照射下可以快速降解活性艳黄;还有一些研究人员利用 ZnSnO₃ 钙钛矿作为光催化剂来降解四环素^[13]、环丙沙星、磺胺莫托辛^[14]等有机污染物.此外,碱土金属(如 Mg、Ca、Ba 等)在自然界中含量丰富,相比于其他贵金属具有价格低廉的优势,因此碱土金属

收稿日期: 2022-08-25

基金项目: 科技兴蒙项目(2020-科技兴蒙-国创中心-14);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目(PM-zx703-202204-117)

* 责任作者, 高级工程师, shelei@scies.org

基锡酸盐钙钛矿具有更大的实际应用价值,其中BaSnO₃钙钛矿具有能带位置合适、稳定性高和环境友好性等优点,尤其具有吸引力。然而对BaSnO₃钙钛矿的研究主要集中在电池、介电和机械应用方面^[15-16],在光催化降解DEP的研究少有报道。拓宽BaSnO₃钙钛矿的环境应用范围,特别是在光催化领域方面的应用具有重要意义。

综上,本文将系统地研究BaSnO₃钙钛矿的光催化性能及其降解DEP的能力。为了更好地阐明BaSnO₃钙钛矿与DEP微界面反应特性,采用密度泛函理论(DFT)计算方法剖析不同活性物种对DEP的攻击位点,并提出降解机理。本研究的主要目标是(1)通过系列表征手段分析BaSnO₃钙钛矿的物理化学性质及光学特性;(2)探究BaSnO₃钙钛矿对DEP的光降解效率,确定起主要降解作用的活性物种;(3)基于DFT理论计算分析可能的反应位点,并阐明光催化降解机理。

1 材料与方法

1.1 材料

邻苯二甲酸二乙酯(DEP,>99.5%)、三水合锡酸钠(Na₂SnO₃•3H₂O)、氯化钡(BaCl₂)购自大茂化学试剂厂。氢氧化钠(NaOH)、对苯醌(*p*-BQ,99.9%)、异丙醇(IPA)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)购自阿拉丁试剂有限公司,实验全程使用去离子水(18.2MΩ)。

BaSnO₃钙钛矿的制备方法如下:将2mmol BaCl₂、2mmol Na₂SnO₃•3H₂O和5mL NaOH(1mol/L)混合加入到烧杯中,加入40mL去离子水,磁力搅拌10min,然后将白色浆液转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中,在200℃条件下保持24h。最后,水热处理后的产物在500℃条件下热解2h。

1.2 表征方法

采用X射线衍射仪(XRD,D/MAX-III A)对BaSnO₃钙钛矿进行晶体结构鉴定;用场发射扫描电子显微镜(SEM,Carl Zeiss)和透射电子显微镜(TEM,JEM-2100F)对形貌和微观结构进行了表征,并用能谱仪(EDX)进行元素面扫分析;采用Brunauer-Emmett-Teller(BET)N₂吸附-脱附等温线分析BaSnO₃钙钛矿的比表面积和孔结构等参数;采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,PerkinElmer 1725X)和X射线光电子光谱仪(XPS,AES430S)对表面官能

团、元素的化学状态进行分析;通过电子顺磁共振谱仪(ESR,Bruker,A300-10/12)分析反应的活性自由基;通过岛津UV-3600光谱仪记录BaSnO₃钙钛矿的固体紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)并用FLS 1000荧光分光光度计分析光致发光(PL)光谱;采用高效液相色谱仪(HPLC,Shimadzu,LC-2030C)测定DEP的浓度,进样量10 μL,流动相为甲醇/去离子水(体积比70:30)的混合物,流速为1mL/min。

1.3 理论计算

利用Gaussian 16软件对DEP的几何结构进行优化,优化过程的参数设置为B3LYP/6-31+g(d)。结构优化后,利用6-311+G(d,p)基组和M06-2X泛函计算了DEP所有原子的单点能量。计算将溶剂效应考虑在内,采用PCM隐式溶剂模型进行计算。此外,利用福井函数(Fukui Function)进行优先攻击位点的预测^[17],并用Multiwfn 3.8分析^[18]。

1.4 光降解实验

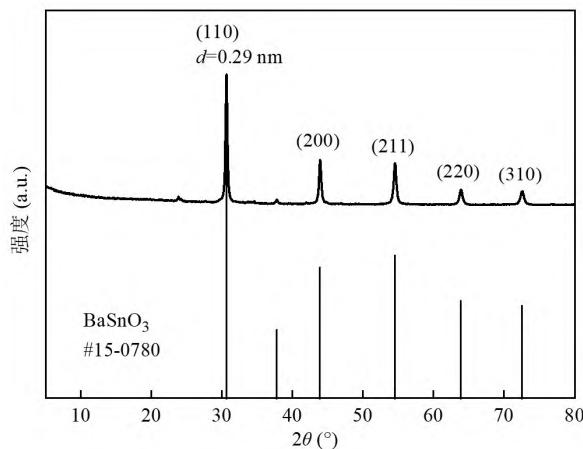
DEP的降解实验在100mL的夹层烧杯中进行,初始浓度为10mg/L。先在黑暗条件下搅拌30min使BaSnO₃钙钛矿与DEP达到吸附/脱附平衡,在模拟太阳光反应中,在溶液顶部0.2m处,用500W的氘灯进行照射(波长350~780nm,光功率密度214mW/cm²),并采用水循环系统进行降温。在相同的光照条件下,加入

-BQ(0.5mmol/L)、EDTA-2Na(0.5mmol/L)、IPA(0.5mmol/L)等淬灭剂进行活性物质的淬灭剂实验。光催化实验过程中在特定时间抽取1mL待测溶液,并通过0.45 μm聚醚砜(PES)膜过滤后进行后续的HPLC分析。

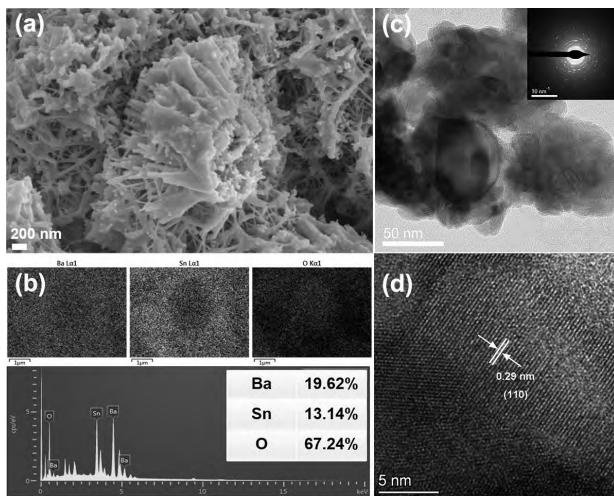
2 结果与分析

2.1 BaSnO₃钙钛矿的表征结果

合成钙钛矿的广角XRD谱图如图1所示,由图可以观察到一些尖锐的特征峰,通过与JCPDS卡片进行比对,可以确定合成的材料是BaSnO₃钙钛矿(JCPDS卡片,#15-0780)。主峰位于2θ=30.7°处,对应于(110)晶面。其它特征峰出现在2θ=43.9°、54.6°、63.9°、72.6°处,分别对应于BaSnO₃钙钛矿的(200)、(211)、(220)、(310)晶面。此外,可以通过谢乐(Scherrer)公式计算出BaSnO₃钙钛矿的平均粒径大约是29.4nm。XRD结果证明BaSnO₃钙钛矿成功合成,且具有良好的结晶度。

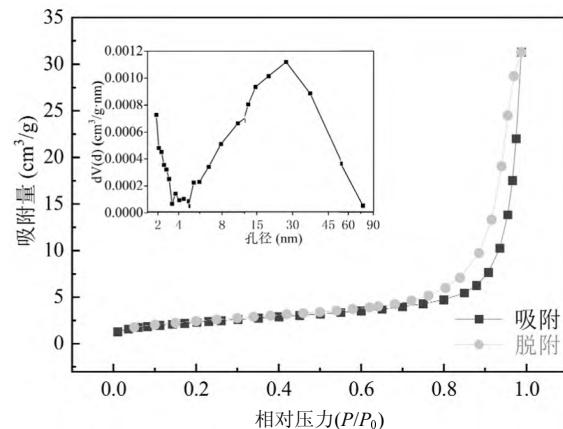
图 1 BaSnO_3 钙钛矿的 XRD 谱Fig.1 The XRD spectra of BaSnO_3 perovskite

通过 SEM 和 TEM 对 BaSnO_3 钙钛矿的形貌结构特征进行观测,图 2(a)图像显示, BaSnO_3 钙钛矿由微米级的条状交错堆叠而成,形成孔隙结构丰富的“珊瑚礁”结构.EDX mapping 元素映射(图 2(b))结果显示合成材料由 Ba、Sn 和 O 三种元素组成,Ba、Sn 和 O 的原子比大约为 1:0.7:3.4.图 2(c)为 BaSnO_3 钙钛矿的 TEM 图像,可以看出钙钛矿颗粒分布比较均匀,选区电子衍射图像(SAED,图 2(c)插图)清晰可见多个明亮光圈,分别代表着 BaSnO_3 钙钛矿的各个晶面,表明 BaSnO_3 钙钛矿晶体结构完整良好.图 2(d)为高分辨率 TEM(HR-TEM)图像,有明显的晶格条纹,且晶格间距分别 0.29nm,对应于 BaSnO_3 钙钛矿的(110)晶面,与 XRD 结果一致.

图 2 BaSnO_3 钙钛矿的形貌结构特征Fig.2 The morphology of BaSnO_3 perovskite

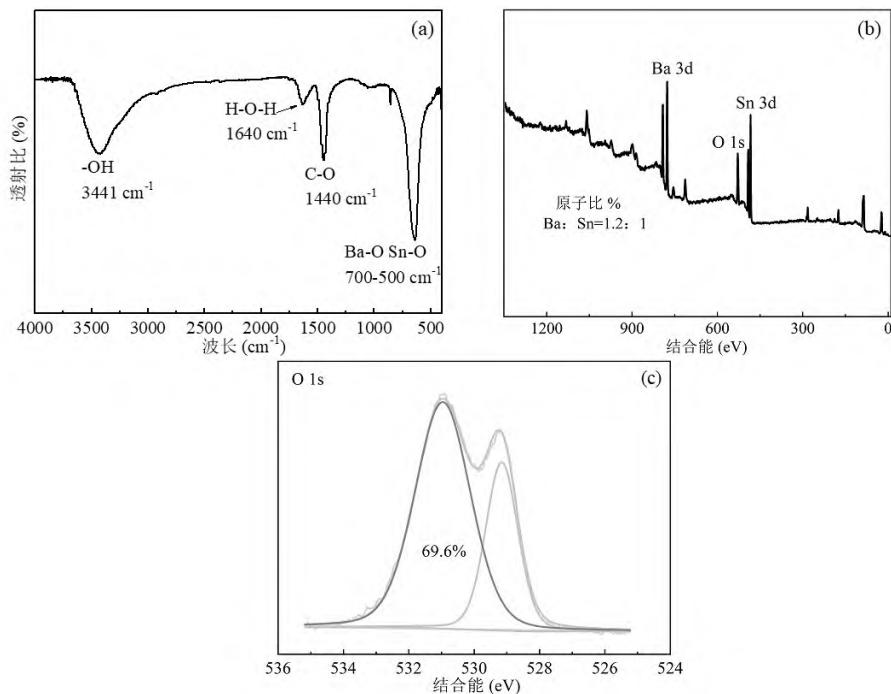
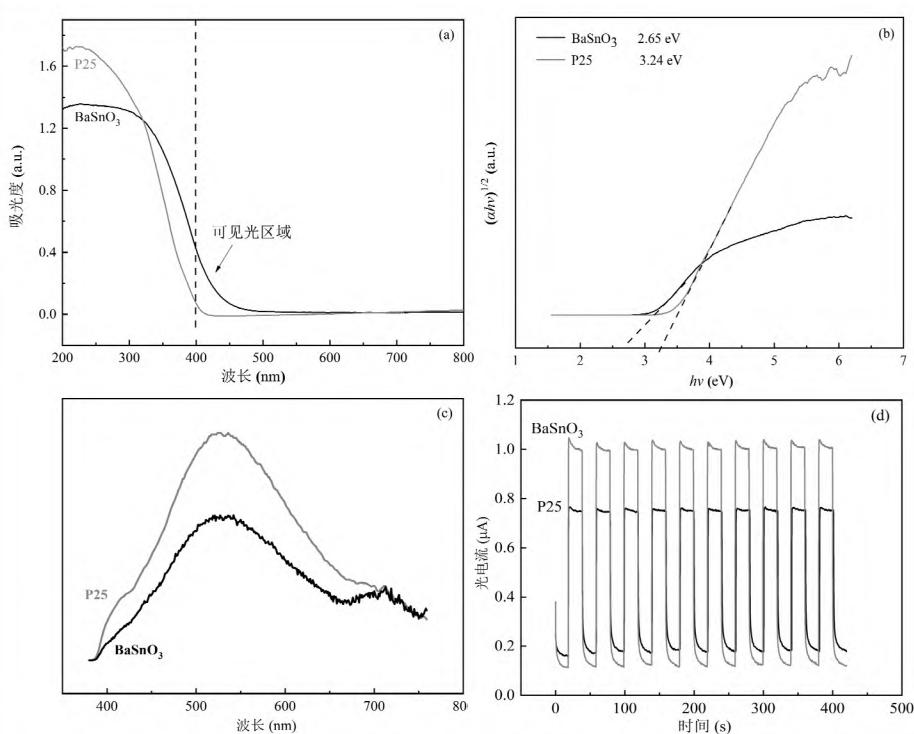
(a)SEM 结果,x20000 倍;(b)EDX mapping 分析结果;(c)TEM 结果;(d)HRTEM 结果

由图 3 和表 1 可见, BaSnO_3 钙钛矿的吸附-脱附等温线为明显的 IV 型等温线,证明 BaSnO_3 钙钛矿存在介孔结构^[19].孔径分布主要集中在 8~45nm,平均孔径大约 20nm,与 SEM 的观测结果吻合.

图 3 BaSnO_3 钙钛矿的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of BaSnO_3 perovskite表 1 BaSnO_3 钙钛矿的质构特性Table 1 The textural properties of BaSnO_3 perovskite

样品	比表面积(m^2/g)	平均孔径(nm)	孔体积(cm^3/g)
BaSnO_3	8.2348	20.9347	0.048172

BaSnO_3 钙钛矿的 FTIR 光谱如图 4(a)所示.在波长 3441cm^{-1} 处的特征峰对应于钙钛矿表面物理吸附水的-OH 基团,波长 1640cm^{-1} 处的峰归因于 H-O-H 弯曲振动^[20],波长 1440cm^{-1} 处的特征峰是由 C-O 的不对称拉伸引起的,波长 $700\text{cm}^{-1} \sim 500\text{cm}^{-1}$ 范围的特征峰是 BaSnO_3 钙钛矿中 Ba-O 和 Sn-O 键的典型伸缩振动峰^[21].通过 XPS 光谱分析 BaSnO_3 钙钛矿的元素化学状态和表面组成,XPS 总谱(图 4(b))展示出 O 1s、Ba 3d 和 Sn 3d 的特征峰,其中金属元素 Ba 和 Sn 的原子比接近 1.2:1,这与 EDX 的结果比较一致.O 1s 高分辨率光谱如图 4(c)所示,对其进行分峰拟合,可以得到 2 个特征峰,其中结合能位于 529.1eV 的峰与晶格氧有关,结合能位于 531.0eV 的峰与表面吸附氧有关,研究发现表面吸附氧与表面氧空位有一定的相关联系^[22]. BaSnO_3 钙钛矿的表面吸附氧含量占比约为 69.6%,证明合成的 BaSnO_3 钙钛矿表面存在大量的氧空位.更重要的是,这些氧空位有助于反应过程溶解氧的吸附、转移和活化,因此有利于提高 BaSnO_3 钙钛矿的光催化能力^[23].

图 4 (a)BaSnO₃ 钙钛矿的 FTIR 结果;(b)XPS 总谱图;(c)O 1s 高分辨率图谱Fig.4 (a) The FTIR result of BaSnO₃ perovskite; (b) XPS survey; (c) O 1s图 5 BaSnO₃ 钙钛矿和 P25 的(a)UV-vis DRS 谱图;(b)禁带宽度结果;(c)PL 谱图;(d)光电流结果Fig.5 The UV-vis DRS spectra of BaSnO₃ perovskite and P25(a); the resulting band gaps from Tauc plot(b); PL graphs(c); Transient photocurrent response graphs(d)

利用 UV-vis DRS、PL 光谱、瞬态光电流手段分析 BaSnO₃ 钙钛矿的光催化性能,并与最常见的商用二氧化钛(P25)进行对比。如图 5(a)所示,UV-vis

DRS 测定了两种光催化材料在不同波长范围的吸收光谱,可以明显看出在近紫外和可见光区域,BaSnO₃ 钙钛矿的光吸收性能均优 P25。此外,以

$(Ahv)^{1/2}$ 为纵坐标, $h\nu$ 为横坐标, 通过外推法计算两种光催化材料的禁带宽度, 以更直观地反映光催化性能。由图 5(b) 可知, P25 的禁带宽度为 3.24eV, 而 BaSnO_3 钙钛矿禁带宽度明显更窄(2.65eV), 因此有利于入射光的吸收, 加速产生更多的光生载流子^[24]。进一步通过 PL 分析研究了 BaSnO_3 钙钛矿和 P25 的电子/空穴的分离效率, 理论上 PL 的强度越低, 说明电子/空穴的分离效率越高, 也对应着更高的光催化活性^[25], 从图 5(c) 可以看出, 在波长 530nm 左右出现了明显的发射峰, 这代表着光催化剂表面光致电子-空穴对的复合。 BaSnO_3 钙钛矿的 PL 发光强度明显低于 P25, 表明其光致电子-空穴对的复合更少, 光致载流子的分离效率更高。瞬态光电流结果(图 5(d))

可以看出 BaSnO_3 的光电流强度要明显强于 P25, 说明在氙灯照射下可以产生更多的电子。上述结果均证明 BaSnO_3 钙钛矿具有更好的可见光吸收和更低的电子-空穴复合率, 因此在光照射下会具有更优秀的光催化性能。

综上所述, 本研究成功制备出具有良好结晶度的 BaSnO_3 钙钛矿。 BaSnO_3 钙钛矿呈现出孔隙结构丰富的“珊瑚礁”结构, 具有丰富的氧空位和结构缺陷。此外, BaSnO_3 钙钛矿相比于 P25 具有更好的光吸收性能和光致载流子的分离效率, 因此具有光催化降解有机污染物的潜力, 后续的实验利用 BaSnO_3 钙钛矿光催化降解 DEP。

2.2 光催化实验结果

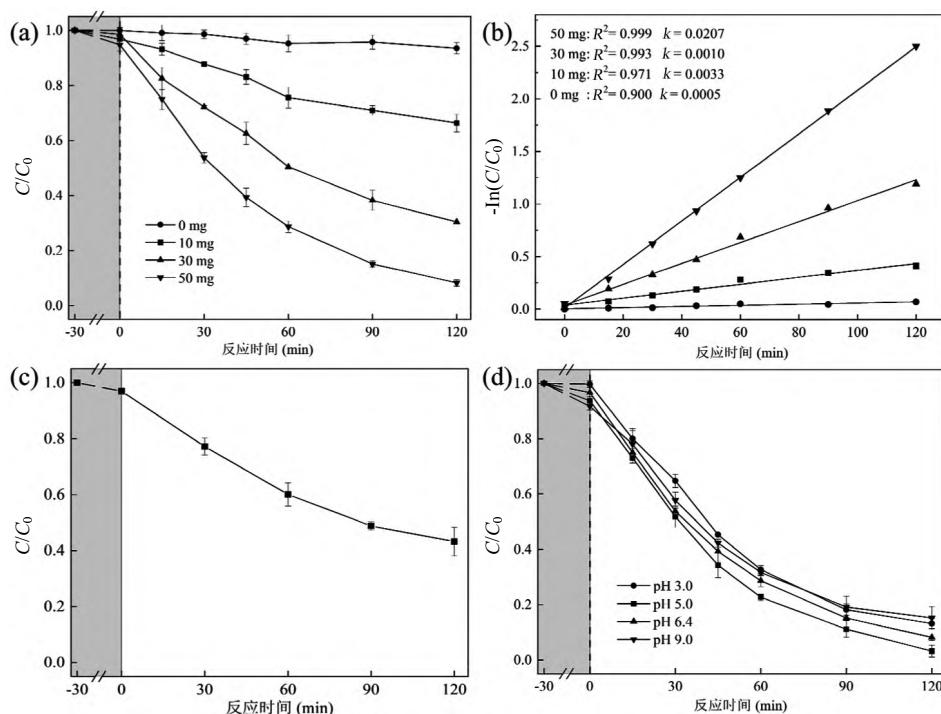


图 6 不同投加量条件下 DEP 的降解结果(a); DEP 的准一级拟合结果(b); P25 对 DEP 的降解结果(c);不同 pH 值条件下 DEP 的降解效率(d)

Fig.6 The degradation efficiency of DEP with different dosage of BaSnO_3 (a); Pseudo-first-order fitting of DEP (b); The degradation efficiency of DEP with P25 (c); The degradation efficiency of DEP under different pH (d)

反应条件:100mL DEP 溶液(10mg/L),500W 氙灯,室温

在模拟太阳光条件下, 研究了催化剂用量和 pH 值对 BaSnO_3 钙钛矿光催化效果的影响, DEP 初始浓度为 10mg/L, 初始 pH 值为 6.4。由图 6(a) 可以看出, 不加入 BaSnO_3 钙钛矿, 120min 内只有 6.6% 的 DEP 被去除, 说明氙灯的直接照射难以直接分解目标污染物。 BaSnO_3 钙钛矿对 DEP 的吸附性能也很差, 随着催化剂用量的增加, 吸附效果略微有所提高, 但是

即使投加 50mg 的 BaSnO_3 钙钛矿也只能吸附 5% 的 DEP。在光照条件下, BaSnO_3 钙钛矿的加入能明显促进 DEP 的降解, 降解效率随着催化剂投加量的增加而明显提高, 当 BaSnO_3 钙钛矿投加量为 50mg 时, 120min 内 DEP 的去除率可以达到 91.8%。此外, 图 6(b)结果显示 DEP 的降解过程符合准一级动力学, 50mg 投加量时反应速率常数为 0.0207/min。从图

6(c)可以看出,P25 在 120min 光催化反应后 DEP 去除率约为 57%,证明 BaSnO₃ 钙钛矿具有更好的 DEP 光降解能力.从图 6(d)可以看出,在 pH 值 3.0~9.0 范围内,BaSnO₃ 钙钛矿对 DEP 始终保持着良好的催化降解效率,pH 值对 DEP 的降解影响不大,BaSnO₃ 钙钛矿具有很宽的 pH 值应用范围.

2.3 活性物质的形成及机理分析

通过淬灭实验研究了 BaSnO₃ 钙钛矿光催化反应中超氧自由基(O₂^{•-})、羟基自由基(·OH)、光生空穴(h⁺)等主要的活性物质.一般来说,EDTA-2Na、p-BQ 和 IPA 可以分别作为 h⁺、O₂^{•-} 和 ·OH 的淬灭剂^[26].如图 7(a)所示,p-BQ 的加入显著抑制

了 DEP 的光催化降解,证明 O₂^{•-} 在降解过程中发挥着十分重要的作用.同样,EDTA-2Na 的加入也表现出一定的抑制作用,说明 h⁺ 是光催化反应的另一个主要的活性物种.与其它两种淬灭剂相比,添加 IPA 后对 BaSnO₃ 钙钛矿的光催化活性影响最小,说明 ·OH 在光催化过程中的作用不显著.综上所述,可以推断 h⁺、O₂^{•-} 和 ·OH 这三种活性物种均参与了光催化反应,其中 O₂^{•-} 对 DEP 光催化降解的贡献最大.通过 ESR 表征进一步分析活性自由基,如图 7(b),可以看到明显的 O₂^{•-} 和 ·OH 信号,直观地证明 O₂^{•-} 和 ·OH 自由基存在光降解体系中,与淬灭实验结果一致.

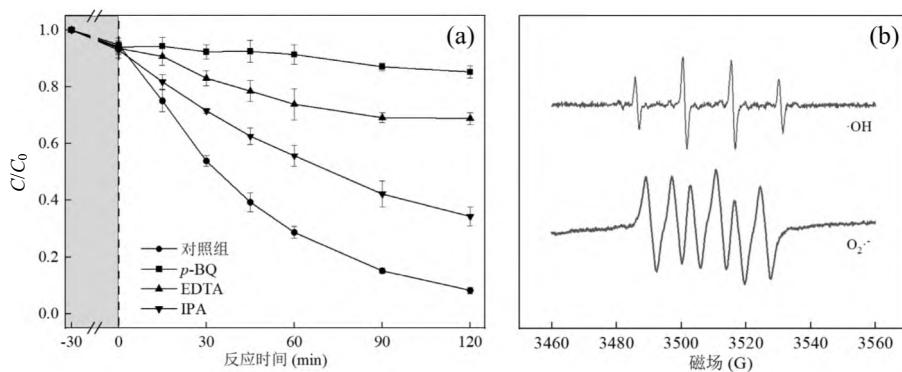


图 7 (a)DEP 的淬灭实验结果.反应条件:100mL DEP 溶液(10mg/L), BaSnO₃ 50mg, 500W 氙灯, 室温.淬灭剂:分别加入 0.5mmol/L 的 p-BQ、EDTA-2Na 和 IPA.(b)ESR 结果

Fig.7 (a) The quenching experiments of DEP. Reaction conditions: 100mL of DEP solution (10mg/L), 50mg of BaSnO₃, 500W Xe lamp, and ambient temperature. Scavenger: 0.5mmol/L of p-BQ, EDTA-2Na, and IPA; (b) The results of ESR

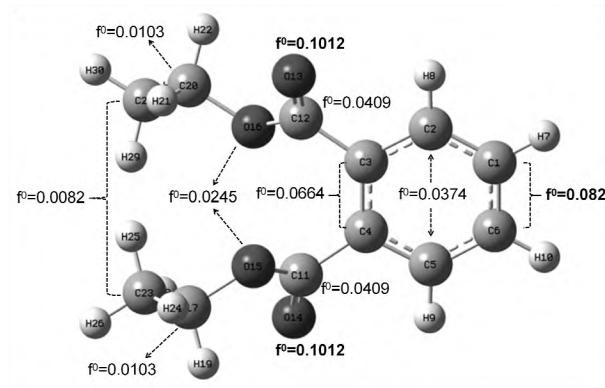


图 8 DEP 的化学结构和简缩福井函数分布

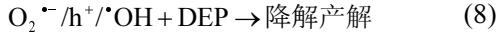
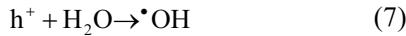
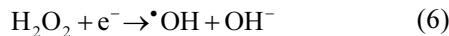
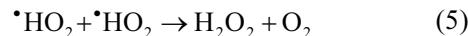
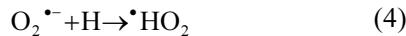
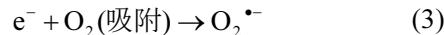
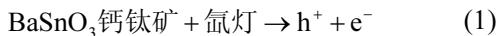
Fig.8 The chemical structure of DEP and condensed Fukui index distribution on DEP

福井函数(Fukui function)是概念密度泛函理论用于预测反应位点的常用方法^[27],如图 8 所示,我们通过 DFT 理论计算得到 DEP 的分子电荷分布和福井指数图.按照福井函数的理论,\$f^0\$ 越大的位置越容

易被自由基攻击.在本研究中,O₂^{•-} 自由基是起最主要作用的活性物质,对比 DEP 不同原子的 \$f^0\$ 值发现(1)C、(6)C、(13)O 和(14)O 原子 \$f^0\$ 值均较高,是自由基攻击的优先位点.可以判断活性自由基对 DEP 苯环羟基化和脂肪链断裂起重要贡献,而 h⁺ 则主要导致脂肪链断裂.

基于上述结果和分析,提出了 BaSnO₃ 钙钛矿光催化降解 DEP 的反应机理.氙灯产生的光子在 BaSnO₃ 钙钛矿上产生电子-空穴对,促进电子从价带转移到导带,进而产生自由电子(方程式(1)).电子与吸附在 BaSnO₃ 钙钛矿表面的 O₂ 发生反应,生成 O₂^{•-}(式(2)和(3)),然后 O₂^{•-} 继续反应产生 H₂O₂, H₂O₂ 接收电子生成 ·OH(式(4)~(6)).h⁺ 与钙钛矿表面吸附的 H₂O 也会反应生成 ·OH(式(7))^[28].产生的自由基(包括 O₂^{•-} 和 ·OH)趋于攻击 DEP 苯环上的(1)C 和(6)C 原子以及脂肪链上的(13)O 和(14)O 原子;而 h⁺ 主要攻击脂肪链上

的(13)O 和(14)O 原子.DEP 被这些活性物种攻击、分解,并最终矿化成 CO₂ 和 H₂O(式(8)).



3 结论

3.1 BaSnO₃ 钙钛矿具有丰富的表面氧空位和结构缺陷,有利于溶解氧分子的吸附、转移和活化.

3.2 当 BaSnO₃ 投加量为 50mg 时,120min 内 DEP 的去除率能达到 91.8%,降解过程符合准一级拟合,且在 pH 值 3.0~9.0 范围内均有很好的降解效果.

3.3 h^+ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 在光降解过程中发挥作用,其中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 对 DEP 光催化降解的贡献最大.

参考文献:

- [1] 孙天杭,沈晓芳,张占恩,等.邻苯二甲酸酯及邻苯二甲酸在碳管上的吸附 [J]. 中国环境科学, 2021,41(6):2717~2724.
Sun T, Shen X, Zhang Z, et al. Sorption of phthalic acid esters and low-molecular weight acid on carbon nanotubes [J]. China Environmental Science, 2021,41(6):2717~2724.
- [2] 贺涛,白小舰,陈隽,等.饮用水源地塑化剂类污染物环境健康风险评估 [J]. 中国环境科学, 2013,33(S1):26~31.
He T, Bai X, Chen J, et al. Environmental health risk assessment of plasticizer contaminants in drinking water source [J]. China Environmental Science, 2013,33(S1):26~31.
- [3] 龚梦艳.邻苯二甲酸酯皮肤暴露与总暴露的评价及关系研究 [D]. 北京:清华大学, 2015.
Gong M. Study on assessment of dermal and total exposure to phthalate esters, including how they are related [D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [4] 丁梦雨,康启越,张释义,等.全国 23 个城市水源水中邻苯二甲酸酯代谢物浓度调查 [J]. 中国环境科学, 2019,39(10):4205~4211.
Ding M, Kang Q, Zhang S, et al. National survey of phthalate metabolites in drinking source water of 23 cities in China [J]. China Environmental Science, 2019,39(10):4205~4211.
- [5] Gmurek M, Olak-Kucharczyk M, Ledakowicz S. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,310:437~456.
- [6] Zhang X, Feng M, Qu R, et al. Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic CuFe₂O₄/MWCNTs [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,301:1~11.
- [7] Ye Q, Huang Z, Wu P, et al. Promoting the photogeneration of hydrochar reactive oxygen species based on FeAl layered double hydroxide for diethyl phthalate degradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,388:122120.
- [8] Zhang X, Yuan X, Jiang L, et al. Powerful combination of 2D g-C₃N₄ and 2D nanomaterials for photocatalysis: Recent advances [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,390:124475.
- [9] Pi Y, Guo J, Shao Q, et al. All-inorganic SrSnO₃ perovskite nanowires for efficient CO₂ electroreduction [J]. Nano Energy, 2019,62:861~868.
- [10] Zhang W, Tang J, Ye J. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO₃ (M=Ca, Sr, and Ba) photocatalysts [J]. Journal of Materials Research, 2007,22(7):1859~1871.
- [11] Ray S K, Cho J, Hur J. A critical review on strategies for improving efficiency of BaTiO₃-based photocatalysts for wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Management, 2021,290:112679.
- [12] Sales H B, Bouquet V, Députier S, et al. Sr_{1-x}Ba_xSnO₃ system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye [J]. Solid State Sciences, 2014,28:67~73.
- [13] Zhu X, Guo F, Pan J, et al. Fabrication of visible-light-response face-contact ZnSnO₃@g-C₃N₄ core-shell heterojunction for highly efficient photocatalytic degradation of tetracycline contaminant and mechanism insight [J]. Journal of materials science, 2020,56(6):4366~4379.
- [14] Dong S, Cui L, Zhang W, et al. Double-shelled ZnSnO₃ hollow cubes for efficient photocatalytic degradation of antibiotic wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,384:123279.
- [15] Matsubayashi Y, Nomoto J, Yamaguchi I, et al. Fabrication of BaSnO₃ thin films on SiO₂ glass substrates using excimer laser-assisted metal organic decomposition [J]. Applied Surface Science, 2020,506:144915.
- [16] Guo F, Li G, Zhang W, et al. Barium stannate as semiconductor working electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. International Journal of Photoenergy, 2010,2010:1~7.
- [17] Geerlings P, De Proft F, Langenaeker W. Conceptual density functional theory [J]. Chemical Reviews, 2003,103(5):1793~1874.
- [18] Lu T, Chen F. Multiwfns: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012,33(5):580~592.
- [19] Wu J, Wang Y, Wu Z, et al. Adsorption properties and mechanism of sepiolite modified by anionic and cationic surfactants on oxytetracycline from aqueous solutions [J]. Science of the Total Environment, 2020,708:134409.
- [20] Tavakoli-Azar T, Mahjoub A R, Sadjadi M S, et al. Improving the photocatalytic performance of a perovskite ZnTiO₃ through ZnTiO₃@S nanocomposites for degradation of Crystal violet and Rhodamine B pollutants under sunlight [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2020,119:108091.
- [21] Roy T, Sahani S, Madhu D, et al. A clean approach of biodiesel production from waste cooking oil by using single phase BaSnO₃ as solid base catalyst: Mechanism, kinetics & E-study [J]. Journal of Cleaner Production, 2020,265:121440.
- [22] Yang S, Huang Z, Wu P, et al. Rapid removal of tetrabromobisphenol A by α -Fe₂O_{3-x}@Graphene@Montmorillonite catalyst with oxygen

- vacancies through peroxyomonosulfate activation: Role of halogen and α -hydroxyalkyl radicals [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020,260:118129.
- [23] Yang X, Yu X, Jing M, et al. Defective Mn_xZr_{1-x}O₂ solid solution for the catalytic oxidation of toluene: Insights into the oxygen vacancy contribution [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019,11(1):730–739.
- [24] Yang F, Zhang Q, Zhang J, et al. Embedding Pt nanoparticles at the interface of CdS/NaNbO₃ nanorods heterojunction with bridge design for superior Z-Scheme photocatalytic hydrogen evolution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020,278:119290.
- [25] Huang W, Jing C, Zhang X, et al. Integration of plasmonic effect into spindle-shaped MIL-88A(Fe): Steering charge flow for enhanced visible-light photocatalytic degradation of ibuprofen [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,349:603–612.
- [26] Isari A A, Hayati F, Kakavandi B, et al. N, Cu co-doped TiO₂@functionalized SWCNT photocatalyst coupled with ultrasound and visible-light: An effective sono-photocatalysis process for pharmaceutical wastewaters treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,392:123685.
- [27] Parr R G, Yang W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity [J]. Journal of the American Chemical Society, 1984,106:4049–4050.
- [28] Pang X, Skillen N, Gunaratne N, et al. Removal of phthalates from aqueous solution by semiconductor photocatalysis: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,402:123461.

作者简介: 叶权运(1995-),男,广东连平人,博士,主要研究方向为环境功能材料及高级氧化应用.发表论文 13 篇.