

辐射接枝制备聚甲基丙烯酸 N, N-二甲氨基乙酯-TiO₂ 光催化剂及其对 Cr(VI) 的吸附还原性能

王亚洋^{1,2} 王亦凡² 张彬² 杨小洁² 李月生^{2,3}

¹(武汉科技大学化学与化工学院 武汉 430074)

²(湖北科技学院辐射化学与功能材料湖北省重点实验室 咸宁 437000)

³(湖北省智慧康养产业技术研究院 咸宁 437000)

摘要 以二氧化钛(TiO₂)为基材,甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)为单体,采用共辐射接枝法成功合成了聚甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯-TiO₂(TiO₂-g-PDMAEMA)吸附-光催化剂。同时探究了单体浓度和吸收剂量对重金属离子吸附作用的影响。利用扫描电镜、X射线衍射仪、傅里叶红外光谱分析仪、热重分析仪、X射线光电子能谱、接触角等表征手段,证实了电子束共辐射接枝法成功将DMAEMA单体接枝到TiO₂表面。在吸收剂量为60 kGy、单体浓度为20%时,TiO₂-g-PDMAEMA对10 mg/L Cr(VI)具有较佳的吸附能力,吸附容量可达10.75 mg/g。在可见光诱导下,吸收剂量为60 kGy、单体浓度为10%时,制备的TiO₂-g-PDMAEMA具有最佳的吸附-光催化还原能力,对10 mg/L Cr(VI)的去除率达85.56%。该新型光催化剂上的吸附-光催化协同效应可以满足去除水中Cr(VI)污染的要求。

关键词 二氧化钛,甲基丙烯酸二甲氨基乙酯,辐射接枝,光催化,Cr(VI),吸附-光催化还原

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0069

Preparation of poly(N, N-dimethylaminoethyl methacrylate)-TiO₂ photocatalyst by radiation grafting and its adsorption and reduction performance for Cr(VI)

WANG Yayang^{1,2} WANG Yifan² ZHANG Bin² YANG Xiaojie² LI Yuesheng^{2,3}

¹(School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

²(Key Laboratory of Radiation Chemistry and Functional Materials, Hubei Province, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437000, China)

³(Hubei Industrial Technology Research Institute of Intelligent Health, Xianning 437000, China)

ABSTRACT TiO₂-doped polymethacrylate N, N-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) (TiO₂-g-

基金资助:湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队项目(T2020022)、咸宁市科技研究与开发(高新类研发重点专项)项目(2021GXYP021)、湖北省大学生创新创业训练计划项目(S201910927021)和湖北科技学院科学发展基金(2021ZX01、2022FH09)资助

第一作者:王亚洋,女,1995年4月出生,2020年于湖北科技学院获得学士学位,在读硕士研究生

通信作者:李月生,教授, E-mail: frank789292@163.com

收稿日期:初稿 2022-07-18; 修回 2022-09-16

Supported by Outstanding Young and Middle-aged Science and Technology Innovation Team Project of Hubei Province Colleges and Universities (T2020022), Xianning City Science and Technology Research and Development (High-tech R&D Key Special Project) (2021GXYP021), Hubei Province College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program (S201910927021) and Science Development Fund of Hubei University of Science and Technology (2021ZX01, 2022FH09)

First author: WANG Yayang (female) was born in April 1995, and obtained her bachelor's degree from Hubei University of Science and Technology in 2020, and now she is a graduate student

Corresponding author: LI Yuesheng, professor, E-mail: frank789292@163.com

Received 18 July 2022; accepted 16 September 2022

PDMAEMA) was successfully synthesized by the co-radiation grafting method with titanium dioxide (TiO_2) and DMAEMA as the base and the monomer, respectively. Meanwhile, the effects of monomer concentration and absorbed dose on the adsorption of heavy metal ion were investigated. A series of characterizations, including X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, thermogravimetry, X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle, confirmed that DMAEMA monomer was successfully grafted onto TiO_2 surface by electron beam co-radiation grafting method. When the absorbed dose was 60 kGy and the monomer concentration was 20%, TiO_2 -g-PDMAEMA exhibited excellent adsorption capacity for Cr (VI, 10 mg/L), up to 10.75 mg/g. In addition, the TiO_2 -g-PDMAEMA prepared at 60 kGy absorption dose and 10% monomer concentration displayed the optimal adsorption-photocatalytic reduction ability under visible-light irradiation, and the removal rate of Cr (VI, 10 mg/L) reached 85.56%. In conclusion, the adsorption-photocatalytic synergistic effect of this new photocatalyst could meet the requirement of removing Cr (VI) from water.

KEYWORDS TiO_2 , Polymethacrylate N, N-dimethylaminoethyl methacrylate (PDMAEMA), Radiation grafting, Photocatalytic, Cr(VI), Adsorption-photocatalytic reduction

CLC TL13

在环境与人类健康领域,重金属是潜在危害的重要污染物,而汞、镉、铅、铬、砷,俗称重金属“五毒”^[1-2]。它们以不同的形态存在于环境之中,与其他污染物不同的是,它们不能被微生物分解,而是在食物链中不断富集、积累,并通过生物体把某些重金属转为毒性更大的金属有机化合物,从而对自然环境和人体健康造成很大的危害^[3]。重金属具有长期性、累积性、潜伏性和不可逆性等^[4]特点,污染危害大,持续时间长,治理成本高,严重威胁着经济社会的可持续发展。铬是一种广泛应用于纺织业、制革业、冶金和电镀等行业的重金属,在水中以Cr(VI)和Cr(III)形态存在。其中Cr(VI)为吞入性毒物,皮肤接触会导致过敏,更可能造成遗传性基因缺陷,不仅毒性大,还具有致癌性、长期持续性、不能被生物降解等特点^[5-7]。Cr(VI)通过消化、呼吸道、皮肤及黏膜等手段侵入人体,还可以通过食物链在人体内不断累积而致癌。Cr(VI)是工业活动中产生的一种有害的重金属离子,如果排入生态系统,将造成严重的环境污染。去除废水中重金属的传统方法:化学沉淀法、溶剂萃取分离、吸附法和离子交换法等^[8-10]。由于这些方法存在成本高、效率低、二次污染、无法去除微量污染物等缺陷,实际应用受到限制。迄今为止,废水中Cr(VI)的最佳处理方法之一是将有毒Cr(VI)转化为无毒Cr(III)。光催化技术凭借其能耗低、工艺简单、无污染等优点,成为一种高效、经济、环境友好的方法^[11-12]而被广泛应用。 TiO_2 由于其无毒、光稳定性、化学稳定性、强氧化性、低成本等特点^[13-14],在众多的光催化剂中脱颖而出。为了进一步提升 TiO_2 的光催化效果,研究者们致力

于通过掺杂、包覆、复合、接枝以及表面修饰等方法^[15-16]制备了许多新型高活性的 TiO_2 光催化剂。

本研究以二氧化钛(TiO_2)为基材,甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)为单体,利用电子束辐射技术,采用共混辐射接枝法^[17-18]成功合成了 TiO_2 -g-PDMAEMA。利用扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱分析仪(FTIR)、热重分析仪(TG)、X射线光电子能谱(XPS)、接触角等手段对制备催化剂的官能团特征、微观形貌、表面结构进行表征。探讨了单体浓度和吸收剂量对重金属离子吸附性能的影响;在可见光诱导下,通过光催化还原Cr(VI),对该光催化剂进行催化活性评价。 TiO_2 -g-PDMAEMA催化剂有望应用于重金属离子污水处理领域。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

二氧化钛(TiO_2 , Degussa公司),DMAEMA、重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、二苯碳酰二肼(DPCI)均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水均为去离子二次蒸馏水。

1.2 TiO_2 -g-PDMAEMA 制备

称取1.00 g TiO_2 超声分散在50 mL离子水中,加入所需单体DMAEMA(质量分数为0%~20%)于上述溶液中,超声搅拌待完全分散后,通氮气30 min,用注射器将溶液注入PE袋中密封。将样品在室温下用1 MeV电子束进行辐射接枝,吸收剂量

设置为30 kGy~90 kGy, 剂量率为100 kGy/s。最后将辐照后的样品在80 °C下经索氏抽提48 h, 根据需要

做后续的特征。TiO₂-g-PDMAEMA 的制备流程如图1所示。

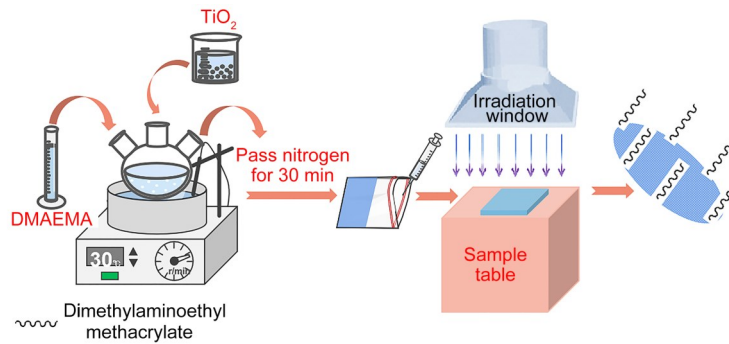


图1 TiO₂-g-PDMAEMA 的制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of TiO₂-g-PDMAEMA

1.3 光催化吸附-还原实验

称取10 mg 催化剂加入50 mL 含量为10 mg/L、pH=3的Cr(VI)溶液中, 超声分散1 min。暗吸附90 min后, 在光照条件下(辐照光源为500 W的氙灯模拟太阳光)进行光催化降解反应, 每隔20 min取上层清液经0.22 μm的滤膜过滤, 在上层清液滴加二苯碳酰二肼(DPCI), 利用水质分析仪测量Cr(VI)含量并计算吸附-还原率。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征

采用扫描电镜来观察样品的微观形貌, 如图2所示。TiO₂由微球组成, 团聚现象比较严重, 而TiO₂-g-PDMAEMA 固体表面的颗粒变大, 是由于单体DMAEMA 修饰在基材TiO₂表面。

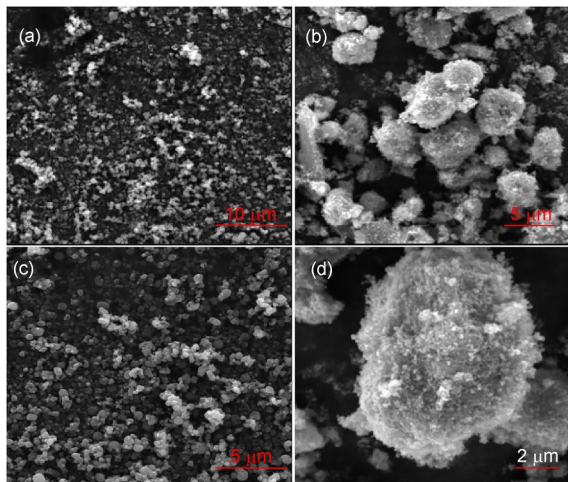


图2 SEM图:(a)、(c) TiO₂; (b)、(d) TiO₂-g-PDMAEMA

Fig. 2 SEM images: (a), (c) TiO₂; (b), (d) TiO₂-g-PDMAEMA

图3(a)为TiO₂及TiO₂-g-PDMAEMA 的FTIR图。波数在3 200~3 500 cm⁻¹处的宽吸收带为-OH基团的伸缩振动峰, 波数在1 640 cm⁻¹处为-OH基团的弯曲振动谱带。同时在700 cm⁻¹到500 cm⁻¹有强且宽的吸收峰, 对应于Ti-O-Ti键的伸缩振动峰。在1 715 cm⁻¹和1 153 cm⁻¹处出现新的特征衍射峰, 分别属于-C=O和-C-N的特征衍射峰, 从而证实TiO₂-g-PDMAEMA 成功合成。与TiO₂不同的是, TiO₂-g-PDMAEMA 在3 412 cm⁻¹和1 640 cm⁻¹这两处的吸收峰明显增强, 由此可见, 样品中的羟基较二氧化钛有所增加, 而表面羟基的存在更有利于活性物种·OH的形成, 更益于后期的光催化反应过程。

引入DMAEMA后, 通过XRD进一步研究了其对TiO₂晶形结构的影响, 如图3(b)所示。催化剂在25.4°、37.8°、48.1°、54.0°、55.0°、62.7°和68.9°等处出现显著的TiO₂锐钛矿的特征衍射峰, 分别对应于(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)和(116)晶面^[19], 峰值为27.4°、41.27°、56.67°的特征衍射峰则与金红石型TiO₂的(110)、(111)和(200)晶面对应。对比而知, 接枝前后, 特征衍射峰的位置没有发生变化。说明在TiO₂表面引入DMAEMA后, 并没有改变TiO₂的晶形结构, 确保了接枝产物的光催化性能。采用热重分析方法测定了接枝前后的热稳定性。分析图3(c)可知, TiO₂稳定性良好, 温度对其影响不大。当引入DMAEMA后, 随着单体浓度的增高, 质量随温度的升高反而降低更多。当单体浓度为5%~10%时, 分解温度为300 °C, 约450 °C达到平衡, 质量损失约为3%; 当单体浓度为15%时, 分解温度为200 °C, 约450 °C达到平衡, 质量损失约为6%; 当接枝的单体浓度达到20%时, 只需100 °C左

右即可分解,达到平衡时可分解10%。由此可得,单体浓度越高,催化剂的热稳定性就越差,相同温度下质量损失就越多。

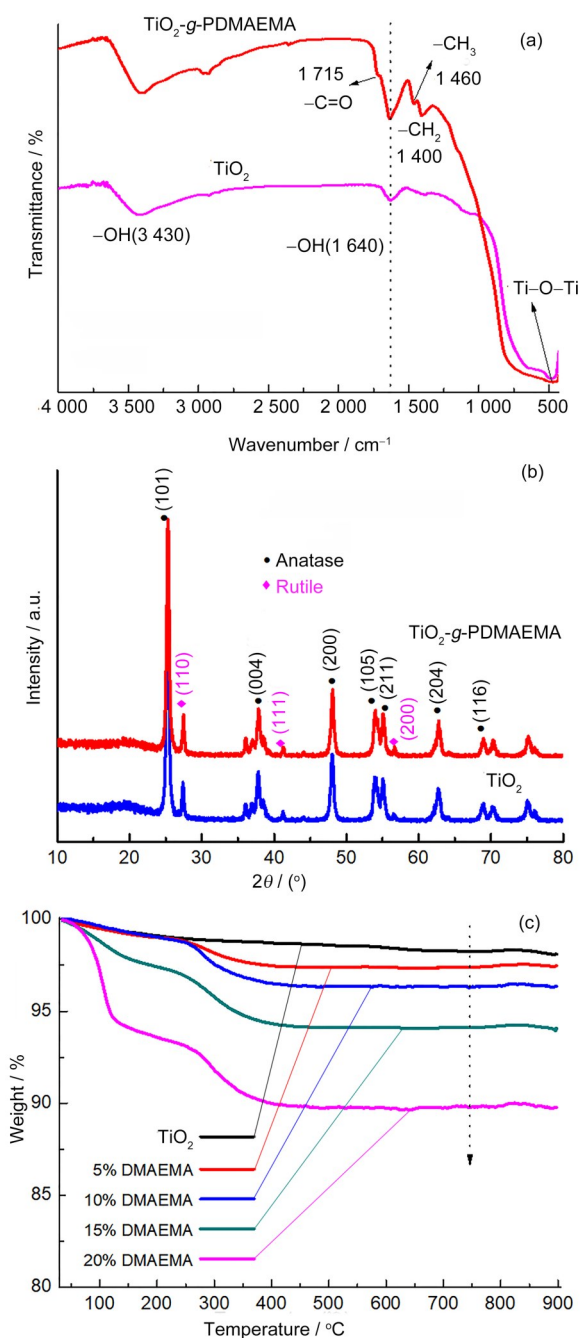
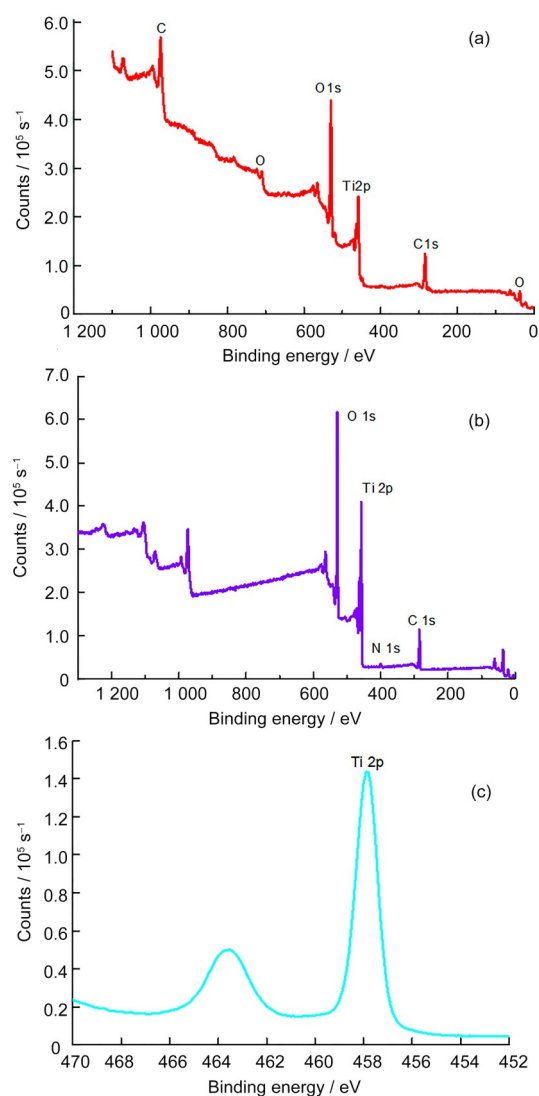


图3 (a) TiO_2 和 TiO_2 -g-PDMAEMA的红外光谱图; (b) TiO_2 和 TiO_2 -g-PDMAEMA的XRD衍射分析图; (c) TiO_2 和不同单体浓度所制备的 TiO_2 -g-PDMAEMA热重分析图

Fig. 3 (a) Infrared spectrum of TiO_2 and TiO_2 -g-PDMAEMA; (b) XRD patterns of TiO_2 and TiO_2 -g-PDMAEMA; (c) Thermogravimetric analysis of TiO_2 and TiO_2 -g-PDMAEMA prepared by different monomer concentrations

步比较了 TiO_2 改性前后的XPS谱图。图4(a)是 TiO_2 的XPS谱图,图4(b)是 TiO_2 -g-PDMAEMA的全谱图,(c)~(f)分别对应于Ti 2p、O 1s、C 1s、N 1s的谱图。从图4(b)可知, TiO_2 -g-PDMAEMA在457.85 eV和463.74 eV处的主峰分别对应于 TiO_2 中的Ti 2p_{3/2}和Ti 2p_{1/2}轨道。图4(a)中Ti 2p_{3/2}的结合能为458.51 eV,与图4(c)对比可以看出,结合能向低场方向移动了0.66 eV,这可能是由于在 TiO_2 表面接枝了DMAEMA。图4(d)中O 1s的结合能529.12 eV处出现的主峰归属于Ti-O-Ti。图4(e)~(f)中284.80 eV和401.44 eV的两个主峰分别对应于C 1s、N 1s的特征峰。图4显示,在Ti表面分别呈现出C、N和O元素,通过XPS表征显示,DMAEMA单体接枝在 TiO_2 的表面。综上所述,利用共混辐射接枝法成功合成了 TiO_2 -g-PDMAEMA。



利用XPS技术对制备的催化剂进行分析,进一

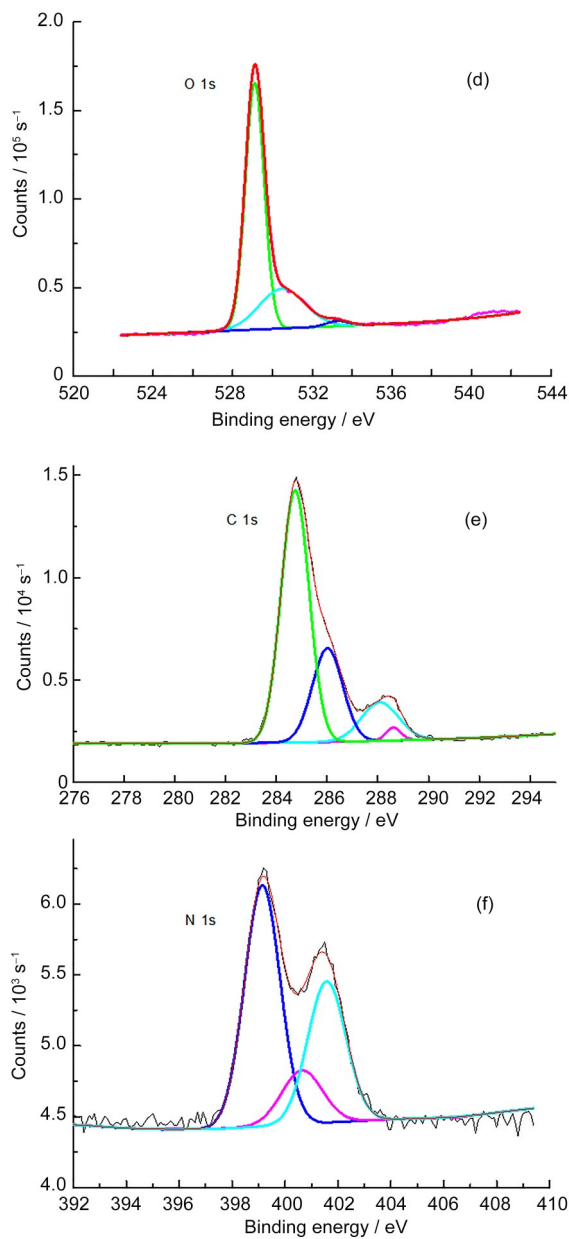


图4 (a) TiO₂的XPS谱图; (b) TiO₂-g-PDMAEMA的XPS谱图; (c) Ti 2p轨道; (d) O 1s轨道; (e) C 1s轨道; (f) N 1s轨道

Fig. 4 (a) XPS spectrum of TiO₂; (b) XPS spectrum of TiO₂-g-PDMAEMA; (c) Ti 2p orbital; (d) O 1s orbital; (e) C 1s orbital; (f) N 1s orbital

2.2 亲疏水性能分析

接触角是用来衡量材料亲疏水性能的代表手段。在室温下,使用接触角测定仪测量材料表面水的静态接触角,所有样品体积均为5 μL,液滴滴落在样品上时,拍照记录对应的角度作为其接触角。图5(a)~(e)是TiO₂和不同单体浓度下所制备的TiO₂-g-PDMAEMA的接触角大小。图5(a)是TiO₂成膜的接触角为61.6°,表明TiO₂具有良好的亲水性

能,图5(b)~(e)分别对应于单体浓度为5%~20%时所制备的接枝产物TiO₂-g-PDMAEMA的接触角,接触角随着DMAEMA浓度的增加而呈现递减的趋势,分别为37.4°、28.0°、25.8°及25.5°,均小于TiO₂,亲水性能随着接触角的减小而增加。分析可知,在TiO₂表面引入亲水性DMAEMA单体改善了其亲水性能,更有利于对水溶液中Cr(VI)的吸附,与前面的表征结果相一致。

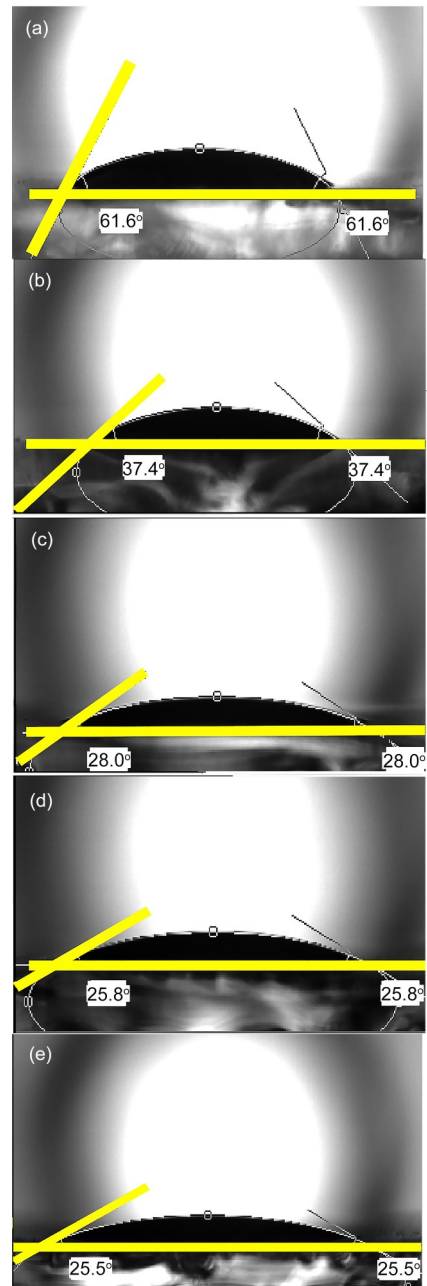


图5 (a) TiO₂和(b)~(e)不同单体浓度下所制备的TiO₂-PDMAEMA的接触角

Fig. 5 Contact angles of (a) TiO₂ and (b)~(e) as-prepared TiO₂-PDMAEMA with different monomer concentrations

2.3 吸收剂量、单体浓度对Cr(VI)的吸附作用的影响

为了找寻最佳吸收剂量和最合适的单体浓度,研究了吸收剂量和单体浓度对溶液中Cr(VI)的吸附量。图6(a)是TiO₂及不同吸收剂量下制备的TiO₂-g-PDMAEMA对溶液中Cr(VI)的吸附量。催化剂对Cr(VI)的吸附容量随吸收剂量变化的趋势是上

升后下降,在60 kGy达到最大值。且改性后的接枝产物对Cr(VI)的吸附容量均优于TiO₂。当吸收剂量过高或过低时,吸附容量均不是最佳。分析原因可知,吸收剂量越高,产生的自由基愈多,接枝率也随之增加,使催化剂亲水性能增加,因此相应提高了对Cr(VI)的吸附量。而吸收剂量不是越高越好,过高的吸收剂量会导致自由基淬灭加快,导致接枝率较低,相应的吸附量就随之减少。

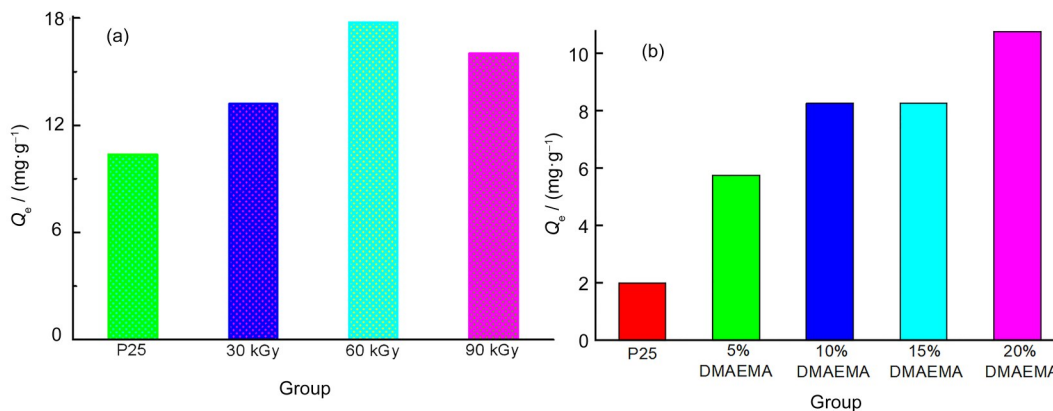


图6 (a) TiO₂及不同吸收剂量下制备的TiO₂-g-PDMAEMA对溶液中Cr(VI)的吸附量; (b) TiO₂及不同单体浓度下制备的TiO₂-g-PDMAEMA对溶液中Cr(VI)的吸附量

Fig. 6 (a) Adsorption capacity of TiO₂ and TiO₂-g-PDMAEMA prepared under different absorbed doses on Cr(VI) in solution; (b) TiO₂ and TiO₂-g-PDMAEMA prepared under different monomer concentrations on Cr(VI) in solution adsorption capacity

图6(b)是在最佳吸收剂量60 kGy下,TiO₂及不同单体浓度所制备的TiO₂-g-PDMAEMA对溶液中Cr(VI)的吸附量。改性后的TiO₂-g-PDMAEMA对Cr(VI)的吸附容量随单体DMAEMA浓度的增加而单调地增加。单体浓度越高,更有利于DMAEMA修饰在TiO₂表面,从而增加了催化剂亲水性能,对Cr(VI)的吸附效果就越好。但单体浓度不是越高越好,单体浓度过高,单体严重自聚,从而包埋二氧化钛,不利于后期的光催化降解实验的进行。

2.4 不同单体浓度所制备的TiO₂-g-PDMAEMA对Cr(VI)的吸附-光催化还原

图7展示了不同单体浓度所制备的TiO₂-g-PDMAEMA对Cr(VI)的吸附-光催化还原效果。由图7可知,不同单体浓度所制备的TiO₂-g-PDMAEMA催化剂的性能随单体浓度的增加呈现出先升高后下降的趋势,在单体浓度为10%时,对Cr(VI)的吸附光催化还原率达85.56%。单体浓度越高,越有利于在TiO₂表面引入亲水性DMAEMA单体,提高了其亲水性能,从而促进了后期的光催化还原。但是单体浓度过高会导致单体自聚的单体容

易发生自聚,从而包埋二氧化钛,使得光催化降解效率变差。

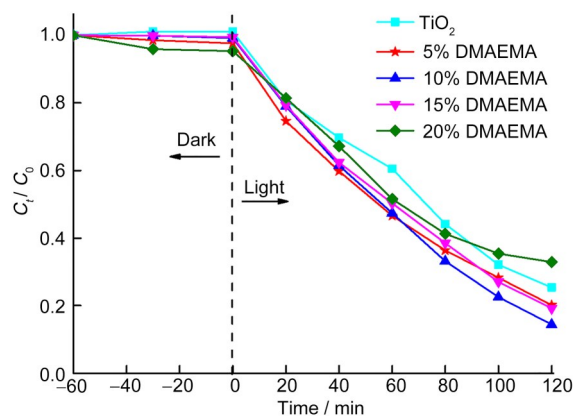


图7 TiO₂及不同单体浓度所制备的TiO₂-g-PDMAEMA对Cr(VI)的吸附-光催化还原性能

Fig. 7 Adsorption-photocatalytic reduction of Cr(VI) by TiO₂ and TiO₂-g-PDMAEMA prepared with different monomer concentrations

2.5 吸附光催化还原机理研究

为了分析TiO₂-g-PDMAEMA对Cr(VI)的吸附光催化还原机制,利用Zeta电位来确定样品表面电

荷性质。图8是将TiO₂和TiO₂-g-PDMAEMA分散在水中,Zeta电位随pH的变化曲线。从图8可以看出,随着pH不断改变,Zeta电位出现显著的变化。以TiO₂分散在水中为例,分析了样品表面的电荷性质。在大部分的pH下,纳米TiO₂表面的羟基在得质子能力上比不上水,使得TiO₂表面带负电。而在极性比较低的溶剂中,因为溶剂的得质子能力比较低,使得TiO₂表面的羟基被迫成为了质子的接受体,因而TiO₂表面由于接受质子而带正电。在pH为3时,TiO₂-g-PDMAEMA具有更正的Zeta电位值,随着pH的增加,Zeta电位值正好相反。分析可知,由于Cr(VI)以阴离子形式存在,在pH为3时,TiO₂-g-PDMAEMA表面的正Zeta电位值有利于Cr(VI)的吸附。随着后期光催化的进行,Cr(VI)转化为带正电荷的Cr(III),并在静电斥力的作用下,生成的Cr(III)被释放到溶液中。

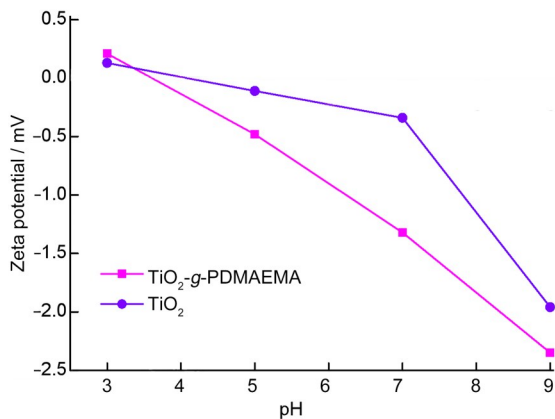


图8 TiO₂和TiO₂-g-PDMAEMA的Zeta电位值随pH变化的曲线

Fig. 8 Zeta potential curves of TiO₂ and TiO₂-g-PDMAEMA as a function of pH

根据以上结果和相关文献报道^[20-21],推测TiO₂-g-PDMAEMA对Cr(VI)的吸附光催化还原机制如图9所示。(1)吸附与富集。一方面是因为经DMAEMA修饰后TiO₂表面的亲水性提高了,另一方面,在pH为3的条件下,TiO₂经质子化叔胺修饰后其材料表面电位偏正,Cr(VI)经静电吸附被有效吸附在TiO₂-g-PDMAEMA的表面,为下一步光催化还原而铺垫。(2)光催化还原机制。在可见光下,TiO₂-g-PDMAEMA对光子的吸收($h\nu+E_g$)并激发电子(e^-)从价带跃迁到导带,产生正电子空穴(h^+),分别迁移到催化剂表面。在pH为3时, e^- 将Cr(VI)还原为Cr(III),空穴 h^+ 将水氧化生成氧和H⁺,而生成

的H⁺继续参与Cr(VI)的还原。(3)静电斥力。在pH为3时,由于静电斥力,带正电荷的Cr(III)与质子化的叔胺之间相互排斥,生成的Cr(III)被释放到溶液中。

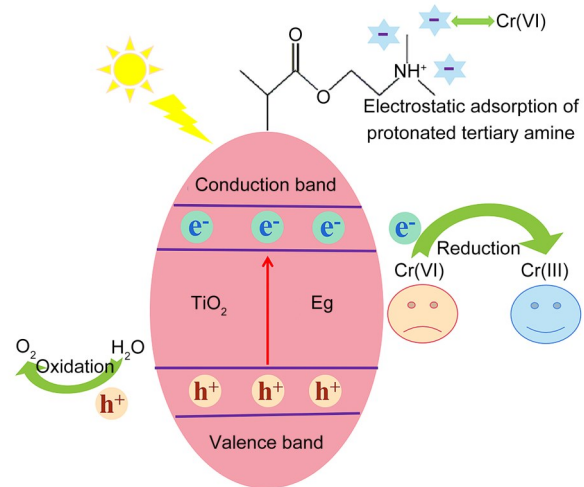


图9 吸附光催化还原Cr(VI)的机理图

Fig. 9 Mechanism diagram of adsorption photocatalytic reduction of Cr(VI)

3 结论

本文采用新型电子束辐射接枝技术,成功制备了DMAEMA改性的TiO₂。利用FTIR、TG、XRD、接触角、SEM、XPS等表征测试手段,证实了单体DMAEMA成功接枝到TiO₂表面,实现了表面改性的目的。吸收剂量和单体浓度的不同会影响接触角的大小,从而改变TiO₂-g-PDMAEMA的亲水性能。当吸收剂量为60 kGy、单体浓度为20%时,TiO₂-g-PDMAEMA对Cr(VI)吸附容量可达10.75 mg/g。在最佳吸收剂量为60 kGy时,采用Cr(VI)溶液来评价不同单体浓度下所制备的TiO₂-g-PDMAEMA的光催化性能。结果表明:单体浓度为10%时,对10 mg/L的Cr(VI)溶液的吸附光催化还原率达85.56%。该辐射接枝改进光催化剂在重金属降解领域应用提供了新思路。

作者贡献声明 王亚洋主导完成整理数据和分析数据,以及文章的初稿撰写工作;王亦凡参与了实验数据的分析和实验结果分析;张彬负责了文献的分析和调研;杨小洁负责指导分析数据、指导论文写作与后期的论文修改;李月生提出研究思路,设计实验,以及修改论文。所有作者均已阅读并认可

该论文最终版的所有内容。

参考文献

- Shin H, Yu J, Wang L, *et al.* Spectral interference of heavy metal contamination on spectral signals of moisture content for heavy metal contaminated soils[J]. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 2020, **58**(4): 2266-2275. DOI: 10.1109/TGRS.2019.2946297.
- Khalid S, Shahid M, Niazi N K, *et al.* A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, **182**: 247-268. DOI: 10.1016/j.gexplo.2016.11.021.
- Tang X F, Wu Y, Han L B, *et al.* Characteristics of heavy metal migration in farmland[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2022, **81**(12): 338. DOI: 10.1007/s12665-022-10429-2.
- Zhang L X, Zhu G Y, Ge X, *et al.* Novel insights into heavy metal pollution of farmland based on reactive heavy metals (RHMs): pollution characteristics, predictive models, and quantitative source apportionment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **360**: 32-42. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.07.075.
- 郭子彰. 湿地植物基高含氮活性炭制备工艺及其去除重金属的研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
GUO Zizhang. Preparation of nitrogen-rich activated carbon derived from wetland plant and removal of heavy metals from aqueous solutions[D]. Jinan: Shandong University, 2018.
- Xia S P, Song Z L, Jeyakumar P, *et al.* A critical review on bioremediation technologies for Cr(VI)-contaminated soils and wastewater[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, **49**(12): 1027-1078. DOI: 10.1080/10643389.2018.1564526.
- Nur-E-Alam M, Mía M A S, Ahmad F, *et al.* An overview of chromium removal techniques from tannery effluent [J]. *Applied Water Science*, 2020, **10**(9): 205. DOI: 10.1007/s13201-020-01286-0.
- Bashir A, Malik L A, Ahad S, *et al.* Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, **17**(2): 729-754. DOI: 10.1007/s10311-018-00828-y.
- Sun P P, Lee M S. Separation of Pt from hydrochloric acid leaching solution of spent catalysts by solvent extraction and ion exchange[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, **110** (1/2/3/4): 91-98. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.09.002.
- Malik L A, Bashir A, Qureshi A, *et al.* Detection and removal of heavy metal ions: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, **17**(4): 1495-1521. DOI: 10.1007/s10311-019-00891-z.
- Sun C J, Zhao L P, Wang R. Recent advances in heterostructured photocatalysts for degradation of organic pollutants[J]. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 2021, **18**(5): 649-669. DOI: 10.2174/1570193x17999200820161301.
- Wen M C, Li G Y, Liu H L, *et al.* Metal-organic framework-based nanomaterials for adsorption and photocatalytic degradation of gaseous pollutants: recent progress and challenges[J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, **6**(4): 1006-1025. DOI: 10.1039/c8en01167b.
- Shoneye A, Sen Chang J, Chong M N, *et al.* Recent progress in photocatalytic degradation of chlorinated phenols and reduction of heavy metal ions in water by TiO₂-based catalysts[J]. *International Materials Reviews*, 2022, **67**(1): 47-64. DOI: 10.1080/09506608.2021.1891368.
- Ismael M. Latest progress on the key operating parameters affecting the photocatalytic activity of TiO₂-based photocatalysts for hydrogen fuel production: a comprehensive review[J]. *Fuel*, 2021, **303**: 121207. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121207.
- Yadav H M, Kim J S, Pawar S H. Developments in photocatalytic antibacterial activity of nano TiO₂: a review [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, **33** (7): 1989-1998. DOI: 10.1007/s11814-016-0118-2.
- Marinho B A, de Souza S M A G U, de Souza A A U, *et al.* Electrospun TiO₂ nanofibers for water and wastewater treatment: a review[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, **56**(9): 5428-5448. DOI: 10.1007/s10853-020-05610-6.
- 丁小军, 虞鸣, 王自强, 等. 棉纤维辐射接枝纳米粒子的绿色印染新思路[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2020, **38**(1): 011001. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.011001.
DING Xiaojun, YU Ming, WANG Ziqiang, *et al.* "Green" dyeing of cotton fabric by radiation-initiated immobilizing nanoparticles[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2020, **38**(1): 011001. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.011001.
- 俞立帆, 刘泽鹏, 王自强, 等. 辐射接枝改性实现酸性染料在棉布表面的绿色印染[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2022, **40**(3): 23-29. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0028.
YU Lifan, LIU Zepeng, WANG Ziqiang, *et al.* Radiation grafting of cotton fabric for "green" dyeing with acid dyes[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation*

- Processing, 2022, **40**(3): 23-29. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0028.
- 19 Li Y S, Li T T, Song X F, *et al.* Enhanced adsorption-photocatalytic reduction removal for Cr(VI) based on functionalized TiO₂ with hydrophilic monomers by pre-radiation induced grafting-ring opening method[J]. Applied Surface Science, 2020, **514**: 145789. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145789.
- 20 Li Q H, Dong M, Li R, *et al.* Enhancement of Cr(VI) removal efficiency via adsorption/photocatalysis synergy using electrospun chitosan/g-C₃N₄/TiO₂ nanofibers[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, **253**: 117200. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117200.
- 21 Ji W, Wang X B, Ding T Q, *et al.* Electrospinning preparation of nylon-6@UiO-66-NH₂ fiber membrane for selective adsorption enhanced photocatalysis reduction of Cr(VI) in water[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **451**(2): 138973. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138973.