

# 低密度聚乙烯膜负载型Fe/N-TiO<sub>2</sub>制备及光催化降解二苯胺\*

邓一荣<sup>1,2</sup> 张永来<sup>3#</sup> 赵璐<sup>4</sup> 吴俭<sup>1</sup>

(1.广东省环境科学研究院,广东省污染场地环境管理与修复重点实验室,广东 广州 510045;

2.中国科学院广州地球化学研究所,有机地球化学国家重点实验室,广东 广州 510640;

3.苏州市环境监测中心,江苏 苏州 215004;

4.广州市环境保护科学研究院,广东 广州 510620)

**摘要** 采用溶胶凝胶法研制了Fe、N单独掺杂或Fe、N共同掺杂改性TiO<sub>2</sub>催化剂,并用浸渍法负载于低密度聚乙烯(LDPE)膜上,制备出LDPE膜负载型催化剂。利用X射线衍射、X射线能谱、紫外-可见光吸收光谱、扫描电子显微镜对催化剂进行表征分析,并考察了催化剂种类、二苯胺(DPA)初始浓度、pH、曝气等因素对降解DPA的影响。结果表明:LDPE膜负载型Fe/N-TiO<sub>2</sub>在可见光区有较强的吸收;负载的Fe/N-TiO<sub>2</sub>粒子均匀地分布于LDPE膜表面;在氙灯的可见光照射下,DPA初始质量浓度为20 mg/L、曝气量为2 L/min、溶液pH为3时,Fe/N-TiO<sub>2</sub>光催化反应90 min时DPA降解率可达到80.11%。

**关键词** TiO<sub>2</sub> Fe N 共同掺杂 光催化降解 二苯胺

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2018.09.012

**Preparation and performance of Fe/N-TiO<sub>2</sub> loaded on LDPE films for photocatalytic degradation of DPA** DENG Yirong<sup>1,2</sup>, ZHANG Yonglai<sup>3</sup>, ZHAO Lu<sup>4</sup>, WU Jian<sup>1</sup>. (1. Guangdong Key Laboratory of Contaminated Environmental Management and Remediation, Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou Guangdong 510045; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Guangdong 510640; 3. Suzhou Environmental Monitoring Centre, Suzhou Jiangsu 215004; 4. Guangzhou Research Institute of Environmental Protection, Guangzhou Guangdong 510620)

**Abstract:** Fe-doped TiO<sub>2</sub>, N-doped and Fe/N-codoped TiO<sub>2</sub> were prepared via the sol-gel method, then they were loaded on LDPE films to obtain photocatalysts. The morphology of the catalysts were examined using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, UV-Vis spectra and scanning electron microscopy. The effects of catalyst species, initial DPA concentration, pH and aeration on the degradation rate of DPA were investigated. The results showed that Fe/N-TiO<sub>2</sub> had high visible light response. Fe/N-TiO<sub>2</sub> were distributed evenly on the surface of LDPE films. Under the irradiation of xenon lamp, the 20 mg/L initial concentration of DPA solution, the aeration rate of 2 L/min and the solution pH of 3, it took about 90 min to achieve about 80.11% removal rate.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>; Fe; N; codoping; photocatalytic degradation; DPA

通过掺杂改变催化剂的带隙结构实现可见光催化,是一种提高TiO<sub>2</sub>光催化性能最有前景的研究方向之一,是目前国内外关注的热点<sup>[1-2]</sup>。按TiO<sub>2</sub>掺杂物分类,可分为金属和非金属离子掺杂<sup>[3-7]</sup>。研究较多的非金属离子掺杂机理为掺入阴离子将晶格氧空位引入TiO<sub>2</sub>中或取代部分氧空位,减少了能带宽度,拓宽了TiO<sub>2</sub>光吸收的响应范围。非金属离子掺杂有N/TiO<sub>2</sub><sup>[8]</sup>、B/TiO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>、F/TiO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>、S/TiO<sub>2</sub><sup>[11-12]</sup>、Si/TiO<sub>2</sub><sup>[13-15]</sup>、C/TiO<sub>2</sub><sup>[16-17]</sup>

等,适量掺杂可使TiO<sub>2</sub>红移增强到可见光区域。以往的研究较多集中于对TiO<sub>2</sub>的单一元素掺杂,近年研究发现,对TiO<sub>2</sub>进行两种或多种元素共同掺杂可表现出协同效应,具有更强的光催化性能<sup>[18]</sup>。

目前,TiO<sub>2</sub>催化剂常采用悬浮型和负载型两类形式<sup>[19]</sup>。悬浮型接触表面大、传质效果好、光催化效率高,但存在易凝聚、难分离回收和难循环利用等瓶颈,阻碍了其实际应用,开发出合适的负载型催化剂是克服瓶颈的有效途径<sup>[20-22]</sup>。本研究采用

第一作者:邓一荣,男,1985年生,博士研究生,高级工程师,主要从事生态环境修复研究。# 通讯作者。

\* 国家自然科学基金资助项目(No.41501184、No.41601616);有机地球化学国家重点实验室开放基金资助项目(No.SKLOG-201618);国家科技支撑计划项目(No.2014BAC15B01)。

溶胶凝胶法制备低密度聚乙烯(LDPE)膜负载型Fe、N掺杂的TiO<sub>2</sub>催化剂。结合X射线衍射(XRD)、X射线能谱(XPS)、紫外—可见光吸收光谱(UV-Vis)、扫描电子显微镜(SEM)等手段进行表征分析,通过光催化反应器分析研究了催化剂降解二苯胺(DPA)的性能及影响因素,探讨其最佳参数和适宜条件。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料与仪器

钛酸丁酯、乙酸、尿素、硝酸铁、乙醇、氢氧化钠、硫酸、异丙醇、DPA均为分析纯;LDPE膜(0.125 mm);超纯水。

管式电阻炉(SK2-6-10);紫外—可见分光光度计(Lambda 35);长弧氙灯(500 W);电磁式空气泵(ACO-003);XRD仪(XD-3A);XPS仪(PHI 5000C);SEM(JSM-5900)。

### 1.2 LDPE膜负载型催化剂制备与光催化实验设计

采用溶胶凝胶法制备Fe、N单独掺杂或Fe、N共同掺杂改性TiO<sub>2</sub>催化剂,干燥后研细成粉末后置于管式电阻炉中焙烧3 h得到粉末型催化剂。结合浸渍法进一步制备LDPE膜负载型催化剂,以下分别简称Fe-TiO<sub>2</sub>、N-TiO<sub>2</sub>、Fe/N-TiO<sub>2</sub>。

光催化实验采用定制的石英管光催化反应器,反应器外壁粘附铝箔,防止光照辐射外泄。将LDPE膜负载型催化剂置于溶液中,正常曝气量为2 L/min,溶液pH为3。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征与分析

#### 2.1.1 XRD

N-TiO<sub>2</sub>出现了较弱的金红石特征衍射峰,说明有少量锐钛矿已转变为金红石。Fe-TiO<sub>2</sub>的XRD图谱未发现铁氧化物晶相,当不断增加Fe掺杂量后发现所有衍射峰均发生了宽化,强度变弱,但仍未发现铁氧化物晶相的存在,这有可能由于在六配位的情况下,Ti<sup>4+</sup>和Fe<sup>3+</sup>的离子半径(分别为74.5、69.0 pm)较接近,在凝聚状态下彼此占据相应的晶格位置,从而形成了固溶体<sup>[23]</sup>。Fe/N-TiO<sub>2</sub>主要为锐钛矿型,衍射峰发生宽化并出现了微弱的金红石特征峰,说明Fe、N掺杂抑制了晶相的转变。

#### 2.1.2 XPS

由表1可知,TiO<sub>2</sub>、Fe-TiO<sub>2</sub>、N-TiO<sub>2</sub>、Fe/N-TiO<sub>2</sub>

中的主要成分Ti、O质量比略小于1:2。催化剂中C元素可能主要来源于XPS仪本身的油污碳。XPS显示,各催化剂中Ti 2p的两个峰都位于458.4、464.0 eV附近,其能级间距为5.6 eV,与文献<sup>[24]</sup>报道基本一致。和TiO<sub>2</sub>比,N-TiO<sub>2</sub>与Fe/N-TiO<sub>2</sub>的Ti 2p<sub>3/2</sub>和Ti 2p<sub>1/2</sub>峰均向低能量方向移动。N 1s主要有3个峰组成,第1个峰在结合能为396.3 eV处,说明有N取代TiO<sub>2</sub>中的晶格氧,有Ti—N结构生成;第2个峰在结合能397.9 eV处,第3个峰在结合能402.0 eV处。TiO<sub>2</sub>中间隙N 2p电子态与TiO<sub>2</sub>中O 2p电子态重叠,使得TiO<sub>2</sub>带隙的价带顶上升、带隙变窄,可见光可激发产生光电子空穴对,提高光催化效率。

表1 不同催化剂中各元素的质量分数  
Table 1 Mass percentage of elements in different catalysts

催化剂	Ti 2p/%	O 1s/%	C 1s/%	其他/%
TiO <sub>2</sub>	17.3	50.5	31.7	0.5
N-TiO <sub>2</sub>	18.6	49.3	31.5	0.6
Fe-TiO <sub>2</sub>	11.1	38.6	49.9	0.4
Fe/N-TiO <sub>2</sub>	18.0	50.4	30.8	0.8

#### 2.1.3 UV-Vis

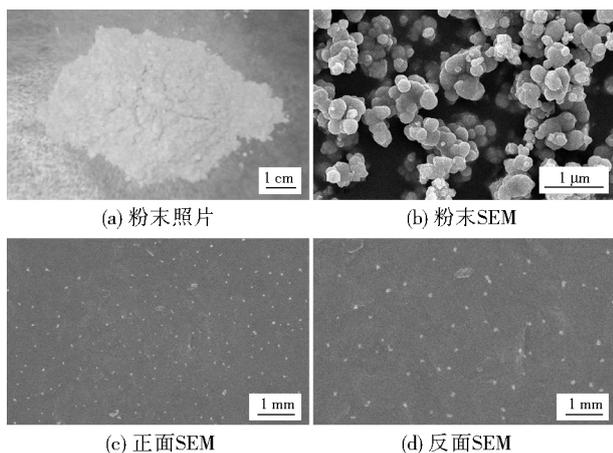
TiO<sub>2</sub>、Fe/N-TiO<sub>2</sub>(煅烧温度500 °C)的UV-Vis分析发现,Fe/N-TiO<sub>2</sub>的光吸收性能由可见光区到紫外光区的阶跃式增长显著,即存在明显的吸收带边;Fe、N的掺杂使TiO<sub>2</sub>的吸收带边发生了红移,红移程度随掺杂量的增加而增大。与TiO<sub>2</sub>相比,Fe/N-TiO<sub>2</sub>在可见光区有较强的吸收。自然太阳光中紫外光能量仅占5%左右,可见光超过50%,提高催化剂在可见光区的光吸收性,可促进其推广应用。

#### 2.1.4 SEM

由图1(a)、图1(b)可见,Fe/N-TiO<sub>2</sub>颗粒尺寸为纳米级别,大颗粒是由细小颗粒聚集而成。结合XRD和XPS,Fe/N-TiO<sub>2</sub>可能存在由毛细管吸附、晶桥作用等共同作用形成的硬团聚现象。由图1(c)、图1(d)可见,Fe/N-TiO<sub>2</sub>在LDPE膜上分散性较好,均匀镶嵌在膜表面,且LDPE膜正反两面的负载情况基本相同。

### 2.2 光催化降解DPA性能对比

如图2所示,Fe或N的掺杂相对TiO<sub>2</sub>在光催化降解DPA性能上均有提高,催化剂的可见光催化活性顺序大致为TiO<sub>2</sub> < Fe-TiO<sub>2</sub> < N-TiO<sub>2</sub> < Fe/N-TiO<sub>2</sub>。Fe掺杂TiO<sub>2</sub>后,可捕获光生电子,使光生电子空穴有效分离,延长了载流子的寿命,



(a) 粉末照片 (b) 粉末SEM  
(c) 正面SEM (d) 反面SEM

图1 Fe/N-TiO<sub>2</sub>的SEM表征  
Fig.1 SEM images of Fe/N-TiO<sub>2</sub>

同时Fe-TiO<sub>2</sub>吸收带边红移,提高了光量子产率和光催化效率<sup>[25]</sup>。N掺杂降低了TiO<sub>2</sub>的结晶度,抑制了因高温煅烧而引起的催化剂晶粒长大,增大了比表面积,且N-TiO<sub>2</sub>的带隙宽度相对Fe-TiO<sub>2</sub>较小,对可见光的吸收较好。这解释了本研究中使用氙灯作为光源时,N-TiO<sub>2</sub>表现出比Fe-TiO<sub>2</sub>更好的光催化活性。与TiO<sub>2</sub>、Fe-TiO<sub>2</sub>、N-TiO<sub>2</sub>相比,Fe/N-TiO<sub>2</sub>的光催化活性有了较大幅度提高。这可能因为N和Fe共同掺杂效应的协同作用大大提高了催化剂的活性。一定范围内,Fe、N掺杂量增加,催化剂光催化降解DPA能力增强。

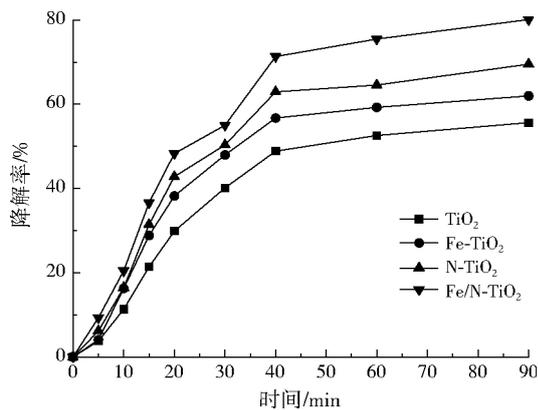


图2 各催化剂光催化降解DPA效率对比  
Fig.2 Effect of catalyzers on DPA removal rate

### 2.3 DPA初始浓度对光催化降解的影响

如图3可知,随着DPA初始浓度的提高,Fe/N-TiO<sub>2</sub>的降解曲线的斜率变大,降解速率增加。这可能因为一定浓度范围内,DPA初始浓度提高,Fe/N-TiO<sub>2</sub>表面的吸附过程逐渐取代电子空穴对形成过程,成为DPA降解的主要控制过程。DPA初始质量浓度为20~40 mg/L时的降解速率皆较高,是催化剂光催化降解DPA的适宜初始浓度范围。

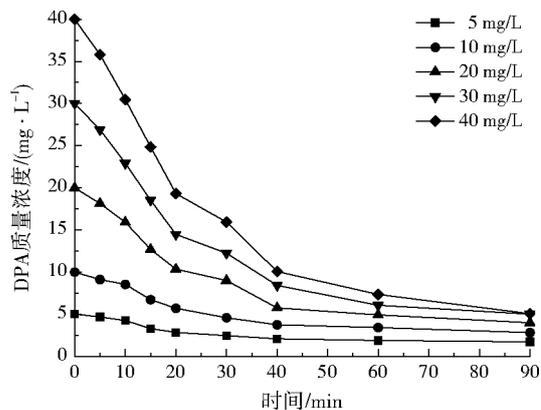


图3 DPA初始质量浓度对降解效果的影响  
Fig.3 Effect of initial mass concentration on DPA removal efficiency

### 2.4 溶液pH对光催化降解的影响

不同溶液pH下催化剂光催化初始质量浓度为20 mg/L DPA 40 min时的降解情况如图4所示。溶液pH为5~7时的降解率相对较小,而溶液pH偏离5~7时,降解率明显增大;pH为11或3左右时,Fe/N-TiO<sub>2</sub>对DPA的降解率可达到72%以上。可能原因:碱性条件下,OH<sup>-</sup>可直接与经光照产生的空穴反应生成·OH,碱性增大有利于反应进行;酸性条件下,TiO<sub>2</sub>在光照下产生的电子与被TiO<sub>2</sub>吸附的O<sup>-</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sub>2</sub><sup>2-</sup>、O<sub>3</sub><sup>-</sup>等结合,形成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,氧化分解DPA,同时H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>还能生成氧化性更强的·OH,加速DPA降解。

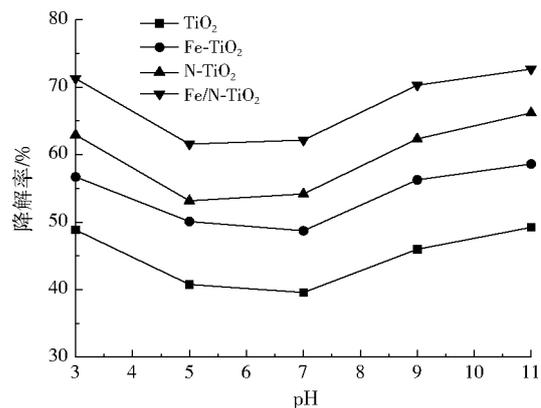


图4 溶液pH与DPA降解率的关系  
Fig.4 Relationship of solution pH and DPA removal rate

### 2.5 曝气对光催化降解的影响

考虑到空气的易得性和经济性,本研究选择曝入空气,对比有无曝气对20 mg/L DPA降解的影响,并设置曝气量为2 L/min。由图5可知,曝气可将TiO<sub>2</sub>、Fe/N-TiO<sub>2</sub>对DPA的降解率分别提高7%~47%、3%~42%;曝气下Fe/N-TiO<sub>2</sub>光催化反应90 min时DPA降解率可达到80.11%。曝气有搅拌作用,提高了传质效率,提供了反应所需的O<sub>2</sub>,

同时  $O_3$  是一种良好的电子受体,可抑制电子与空穴对的复合,从而产生更多的  $\cdot OH$ 。

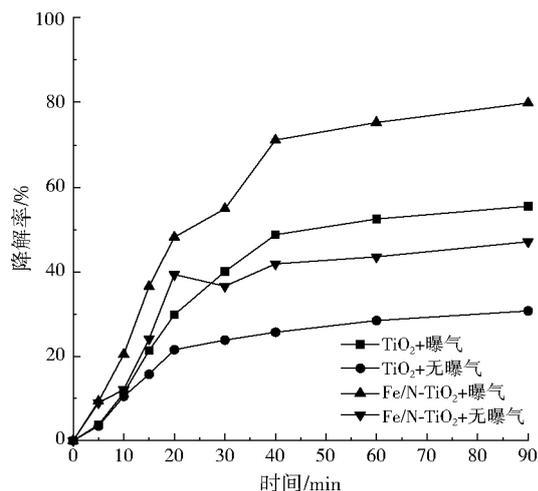


图5 曝气对DPA降解率的影响  
Fig.5 Effect of aeration on DPA removal rate

### 2.6 催化剂稳定性情况

在5次重复性实验中,Fe/N-TiO<sub>2</sub>光催化降解初始质量浓度为20 mg/L DPA 90 min时的降解率均在70%以上,第5次重复使用时其降解率仍可达到73.35%。同时,每重复一次都对催化剂进行了清洗和晾干,但LDPE膜上的催化剂负载较牢固,催化剂脱落率少于4%(质量分数)。因此,Fe/N-TiO<sub>2</sub>有较好的稳固性和降解稳定性。

### 3 结论

(1) 采用溶胶凝胶法研制了Fe、N单独掺杂或Fe、N共同掺杂改性TiO<sub>2</sub>催化剂,并用浸渍法负载于LDPE膜上,制备出LDPE膜负载型催化剂。

(2) Fe或N的掺杂相对TiO<sub>2</sub>在光催化降解DPA性能上均有提高,催化剂的可见光催化活性顺序大致为TiO<sub>2</sub><Fe-TiO<sub>2</sub><N-TiO<sub>2</sub><Fe/N-TiO<sub>2</sub>。

(3) 酸性或碱性条件都会促进DPA的降解,在pH为3或11时降解效果最好;曝气对污染物的降解有显著的促进作用。

### 参考文献:

[1] TAN L L, ONG W J, CHAI S P, et al. Visible-light-activated oxygen-rich TiO<sub>2</sub> as next generation photocatalyst: importance of annealing temperature on the photoactivity toward reduction of carbon dioxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 1254-1263.  
[2] 邓丽娟, 谢毅, 张高科. C-Cl共掺杂TiO<sub>2</sub>/凹凸棒复合催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. 催化学报, 2017, 38(2): 379-388.  
[3] ZHANG Y C, LI J, ZHANG M, et al. Size-tunable hydrothermal synthesis of SnS<sub>2</sub> nanocrystals with high performance in visible

light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI)[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(21): 9324-9331.  
[4] ZHANG A P, ZHANG J Z. Effects of europium doping on the photocatalytic behavior of BiVO<sub>4</sub>[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1/2/3): 265-272.  
[5] PARK H, PARK Y, KIM W, et al. Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2013, 15: 1-20.  
[6] QUESADA CABRERA R, SOTELO VAZQUEZ C, DARR J A, et al. Critical influence of surface nitrogen species on the activity of N-doped TiO<sub>2</sub>, thin-films during photodegradation of stearic acid under UV light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 160/161: 582-588.  
[7] 徐杰, 付林晨, 郑建东, 等. 改性累托石负载Zn-TiO<sub>2</sub>复合催化剂的制备及其光催化性能的研究[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(1): 88-92.  
[8] XU H, PEI H, JIN Y, et al. Characteristics of water obtained by dewatering cyanobacteria-containing sludge formed during drinking water treatment, including C-, N-disinfection byproduct formation[J]. Water Research, 2017, 111: 382-392.  
[9] JANG B, HONG A, KANG H E, et al. Multiwavelength light-responsive Au/B-TiO<sub>2</sub> janus micromotors [J]. ACS Nano, 2017, 11(6): 6146-6154.  
[10] LI D, OHASHI N, HISHITA S, et al. Origin of visible-light-driven photocatalysis: a comparative study on N/F-doped and N-F-codoped TiO<sub>2</sub> powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2005, 178(11): 3293-3302.  
[11] BAKAR S A, CAUE R. A comparative run for visible-light-driven photocatalytic activity of anionic and cationic S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts: a case study of possible sulfur doping through chemical protocol[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 421: 1-15.  
[12] ANKU W W, OPPONG S O, SHUKLA S K, et al. Comparative photocatalytic degradation of monoazo and diazo dyes under simulated visible light using Fe<sup>3+</sup>/C/S doped-TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Acta Chimica Slovenica, 2016, 63(2): 380-391.  
[13] YAN S, CHEN S, XIE Q, et al. A silicon-doped TiO<sub>2</sub>, nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2167-2172.  
[14] YU Y, ZHANG Z, YIN X, et al. Enhanced photoelectrochemical efficiency and stability using a conformal TiO<sub>2</sub> film on a black silicon photoanode[J]. Nature Energy, 2017, 2: 1-7.  
[15] 王喜全, 于丽红, 赵丹丹. TiO<sub>2</sub>/硅藻土光催化氧化降解甲基橙的研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(10): 63-67.  
[16] DOLAT D, QUICI N, KUSIAK NEJMAN E, et al. One-step, hydrothermal synthesis of nitrogen, carbon co-doped titanium dioxide (N, C, TiO<sub>2</sub>) photocatalysts. Effect of alcohol degree and chain length as carbon dopant precursors on photocatalytic activity and catalyst deactivation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 115/116: 81-89.  
[17] 李欣, 王铁成, 屈广周, 等. 碳纳米管/钼酸铋光催化降解盐酸四环素[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 2738-2742.  
[18] 鲍玥, 周旻昉, 邹骏华, 等. C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOBr复合可见光催化剂的性能及其作用机制[J]. 环境科学, 2017, 38(5): 2182-2190.  
[19] LI C, GOSWAMI Y, STEFANAKOS E. Solar assisted sea water desalination: a review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013, 19(1): 136-163.  
[20] FISCHER K, GRIMM M, MEYERS J, et al. Photoactive microfiltration membranes via directed synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the polymer surface for removal of drugs from water[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 478: 49-57.

(下转第1032页)

低,而NO<sub>x</sub>和THC排放因子较高。虽然国V气可能存在尾气处理装置失效的情况,但其NO<sub>x</sub>和THC的排放高于没有加装尾气后处理装置的国III柴应引起重视。

(2) 国III柴、国IV柴和国V柴污染物的排放速率随着排放标准的提高而降低。国V气CO和PM排放速率相对较低,而NO<sub>x</sub>和THC排放速率较高。柴油车在中低速行驶时由于停留时间较长,实际污染排放较多,因此,柴油大型客车适当提速有利于降低污染排放总量。

(3) 总体看来,4辆大型客车在加速工况下污染物排放速率最高,怠速工况下污染物排放速率最低。虽然怠速工况与其他工况相比其瞬时排放率最低,但怠速工况下车辆没有位移,因此其有效排放要高于其他工况,这在后续研究中应予以关注。

(4) 大型客车行驶过程中开启SCR装置可以减少尾气中NO<sub>x</sub>的排放,但其工作效率与行驶速度有关。高速行驶时,尾气温度较高,NO<sub>x</sub>净化效率较好,因此装有SCR装置的汽车提速有利于减少NO<sub>x</sub>的排放。天津市交通繁忙,汽车在市内道路工况下达不到SCR装置中尿素喷射的温度,NO<sub>x</sub>排放量较高;此外,一些司机在实际行驶中未开启SCR装置,导致NO<sub>x</sub>的排放仍较高。因此,合理的城市交通规划和加强城市交通监管有利于减少机动车污染物的排放。

参考文献:

[1] WANG Y S, LI Y, WANG L L, et al. Mechanism for the formation of the January 2013 heavy haze pollution episode over central and eastern China[J]. Science China: Earth Sciences, 2014, 57(1): 14-25.

[2] ZHANG R. Getting to the critical nucleus of aerosol formation [J]. Science, 2010, 328(5984): 1366-1367.

[3] DAVID Y H, CHEN S C, ZUO Z L. PM<sub>2.5</sub> in China: measurements, sources, visibility and health effects, and mitigation[J]. Particuology, 2014, 13(2): 1-26.

[4] 莫梅松, 姚祖根. 公交车用发动机的现状与分析[J]. 现代车用动力, 2006(2): 36-39.

[5] ZORAN D, JAYARATNE E R, MORAWSKA L, et al. Emissions from heavy-duty diesel vehicles[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(5): 729-740.

[6] KADO N Y, OKAMOTO R A, KUZMICKY P A, et al. Emissions of toxic pollutants from compressed natural gas and low sulfur diesel-fueled heavy-duty transit buses tested over multiple driving cycles[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(19): 7638-7649.

[7] JENS G, ULF K, RAINER V, et al. Impact of driving style and road grade on gaseous exhaust emissions of passenger vehicles measured by a Portable Emission Measurement System (PEMS)[J]. Transportation Research Part D: Transport and Environment, 2017, 52: 215-226.

[8] MERKISZ J, PIELECHA J, RADZIMIRSKI S. New trends in emission control in the European Union[M]. Berlin: Springer, 2014.

[9] WEISS M, BONNEL P, HUMMEL R, et al. On-road emissions of light-duty vehicles in Europe[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(19): 8575-8581.

[10] LUJÁN J M, BERMÚDEZ V, DOLZ V, et al. An assessment of the real-world driving gaseous emissions from a Euro 6 light-duty diesel vehicle using a portable emissions measurement system (PEMS)[J]. Atmospheric Environment, 2017, 174: 112-121.

[11] KWON S, PARK Y, PARK J, et al. Characteristics of on-road NO<sub>x</sub> emissions from Euro 6 light-duty diesel vehicles using a portable emissions measurement system[J]. Science of the Total Environment, 2017, 576: 70-77.

[12] 束嘉威. 基于实际道路工况的重型柴油车排放规律研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.

[13] 楼狄明, 朱刚, 胡志远, 等. 国V公交车燃用生物柴油的实际道路排放特性研究[J]. 柴油机, 2017, 39(2): 1-7.

[14] 史纯珍, 郝雪薇, 申现宝, 等. 基于车载测试的重型柴油车尾气典型烷烃排放特征[J]. 环境科学, 2017, 38(8): 3146-3152.

[15] NAMEGHI H M, XU X, LEE C, et al. Sensitivity to input parameters of Mobile6.2-AERMOD simulated emissions and concentrations[J]. International Journal of Environment and Pollution, 2013, 53(1/2): 24-45.

[16] HUANG C, LOU D, HU Z, et al. A PEMS study of the emissions of gaseous pollutants and ultrafine particles from gasoline- and diesel-fueled vehicles[J]. Atmospheric Environment, 2013, 77(3): 703-710.

[17] 黄成, 楼晟荣, 乔利平, 等. 重型柴油公交车实际道路颗粒物排放的理化特征[J]. 环境科学研究, 2016, 29(9): 1352-1361.

[18] 樊守彬, 李刚, 田刚, 等. 国IV柴油公交车在实际道路上的排放特征[J]. 北京工业大学学报, 2012, 38(10): 1565-1569.

[19] 葛蕴珊, 王爱娟, 王猛, 等. PEMS用于城市车辆实际道路气体排放测试[J]. 汽车安全与节能学报, 2010, 1(2): 141-145.

[20] 郭佳栋. 重型车实际道路车载排放测试及排放特性研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.

[21] 郭佳栋, 葛蕴珊, 谭建伟, 等. 国V公交车实际道路排放特性研究[J]. 汽车工程, 2015(1): 120-124.

[22] 徐月云, 李孟良, 李菁元, 等. 装有SCR系统国IV重型车NO<sub>x</sub>排放特征分析[J]. 汽车与配件, 2012(9): 40-42.

编辑: 丁 怀 (收稿日期: 2017-11-08)

(上接第 1018 页)

[21] DAMODAR R A, YOU S J, CHIOU G W. Investigation on the conditions mitigating membrane fouling caused by TiO<sub>2</sub> deposition in a membrane photocatalytic reactor (MPR) used for dye wastewater treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 203/204: 348-356.

[22] DZINUN H, OTHMAN M H D, ISMAIL A F, et al. Photocatalytic degradation of nonylphenol by immobilized TiO<sub>2</sub> in dual layer hollow fibre membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 255-261.

[23] 李晓平, 吴凤清. 纳米TiO<sub>2</sub>光催化降解水中有机污染物的研究与发展[J]. 功能材料, 1999, 30(3): 242-245.

[24] SAUER M L, OLLIS D F. Acetone oxidation in a photocatalytic monolith reactor[J]. Journal of Catalysis, 1994, 149(1): 81-91.

[25] 管晶, 梁文懂. 可见光响应型TiO<sub>2</sub>光催化剂研究进展[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2006, 29(2): 164-167.

编辑: 黄 苇 (收稿日期: 2017-12-27)