

基于吸附性能探究 VOCs 光催化效率的影响因素

贾李娟,管乐,高晶鑫,高瑞霞,郜豫繁,韩晨静,仝雨润

(运城学院 运城盐湖生态保护与资源利用厅市共建山西省重点实验室,山西 运城 044000)

摘要:基于“双碳”目标条件下挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)高效治理的要求,本研究选取乙醇和苯两种极性不同的 VOCs 为分析对象,基于二者在光催化剂 TiO₂ 上的吸附行为,探究了光照条件、初始水含量、VOCs 浓度及双组分交互作用对 VOCs 去除率的影响机制。研究发现:在干燥环境下,单一 VOCs 体系中,乙醇的去除率显著高于苯,这归因于其在 TiO₂ 上的平衡吸附量更高,且其羟基官能团更易与光生空穴发生界面电荷转移。当体系含水蒸气时,去除率表现出 VOCs 浓度依赖性:低初始 VOCs 浓度下,其吸附量低,水分子与 VOCs 竞争吸附导致去除率受抑制,且抑制效应随初始水含量增加而增强;而在高初始 VOCs 浓度下,VOCs 在 TiO₂ 上吸附量显著升高,且水分子能够促进羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的生成,从而提升 VOCs 去除率。对于乙醇-苯的双组分混合体系,低浓度区域因竞争吸附导致二者去除率相互抑制;随着 VOCs 初始浓度升高,TiO₂ 吸附容量增大,苯对乙醇的去除率无显著影响,而乙醇则通过提供更多羟基自由基($\cdot\text{OH}$)有效提高了苯的去除率。本研究表明,VOCs 在光催化剂上的吸附行为是决定其去除率的核心,而水蒸气影响及组分交互作用效应均显著依赖于 VOCs 初始浓度所决定的吸附状态,这为“双碳”框架下优化复杂 VOCs 体系的光催化治理条件提供了重要理论依据。

关键词:乙醇;苯;TiO₂;水蒸气;交叉影响

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-2395(2026)02-0331-12

Study on Influencing Factors of Photocatalytic Efficiency of VOCs Based on Adsorption Performance

JIA Lijuan, GUAN Yue, GAO Jingxin, GAO Ruixia, GAO Yufan, HAN Chenjing, TONG Yurun

(Shanxi Key Laboratory of Ecological Protection and Resources Utilization of Yuncheng Salt Lake, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China)

Abstract: In response to the requirement for efficient control of Volatile Organic Compounds (VOCs) under the "Dual Carbon" goals, ethanol and benzene—two VOCs with different polarities—as target pollutants were selected, and their adsorption on TiO₂ were investigated, with a focus on the effects of illumination conditions, initial water content, VOCs concentration, and interactions in binary-component systems on removal efficiency. The results revealed that in dry environments, within single-VOC systems, the removal rate of ethanol was significantly higher than that of benzene. This was attributed to ethanol's higher equilibrium adsorption capacity on TiO₂ and the hydroxyl functional group of ethanol, which facilitated interfacial charge transfer with photogenerated holes. When water vapor was introduced into the system, the removal efficiency exhibited concentration-dependent characteristics. That is, at low initial VOCs concentrations, where adsorption was limited, water molecules competed with VOCs for adsorption sites, leading to inhibited removal rates. This inhibitory effect intensified with increasing initial water content. In contrast, at high ini-

收稿日期:2025-03-03;修回日期:2025-10-09

基金项目:山西省基础研究计划资助项目(202403021221205);山西省高等学校青年学术带头人项目(2024Q037);运城市基础研究计划项目(YCKJ-2023048)

作者简介:贾李娟(1989—),女,山西运城人,博士,副教授,研究方向为挥发性有机污染物的控制与资源化。E-mail: jialijuan1203@163.com

引文格式:贾李娟,管乐,高晶鑫,等.基于吸附性能探究 VOCs 光催化效率的影响因素[J].山西大学学报(自然科学版),2026,49(2):331-342. DOI:10.13451/j.sxu.ns.2025114.

tial VOCs concentrations, the adsorption capacity of TiO_2 increased significantly. Moreover, water molecules promoted the generation of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), thereby enhancing the removal efficiency of VOCs. In binary-component systems (ethanol-benzene mixture), competitive adsorption at low concentrations resulted in mutual inhibition of removal rates for both compounds. As the initial VOCs concentration increased, the adsorption capacity of TiO_2 expanded. Under these conditions, benzene had no significant impact on the removal rate of ethanol, while ethanol effectively enhanced the removal rate of benzene by providing additional $\cdot\text{OH}$ radicals. This study demonstrates that the adsorption behavior of VOCs on photocatalysts is a core factor determining their removal efficiency. The effects of water vapor and component interactions are highly dependent on the initial VOCs concentration and the resulting adsorption state. These findings provide important theoretical insights for optimizing the photocatalytic treatment conditions of complex VOCs systems under the "Dual Carbon" framework.

Key words: ethanol; benzene; TiO_2 ; water vapor; cross-influence

0 引言

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)作为大气复合污染物的重要组成部分,种类繁多,来源复杂,严重影响空气质量,危害身体健康^[1]。这类化合物不仅通过直接暴露对人体呼吸系统及神经系统造成危害,更重要的是作为关键前体物质参与光化学反应,通过复杂的大气化学过程生成臭氧(O_3)和二次有机气溶胶(Secondary Organic Aerosol, SOA),进而显著加剧 $\text{PM}_{2.5}$ 污染^[2-3]。因此,VOCs的减排是控制 O_3 污染和降低 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的关键。

VOCs控制技术主要有吸附法、冷凝法、电催化法和光催化法等^[4-6]。在众多VOCs治理技术中,光催化氧化技术凭借其反应条件温和、能耗低、矿化效率高等显著优势,能够有效降解多种有机污染物并抑制二次污染物生成^[6],在环境治理领域展现出广阔的应用前景。光催化材料的研究发展进程中,常见的光催化剂主要有 TiO_2 、 SnO_2 、 WO_3 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 BiVO_4 、 ZnO 以及掺杂改性光催化剂和复合物等^[7-14],而 TiO_2 半导体材料自Fujishima等^[15]于1972年在Nature期刊报道其光解水特性以来,历经五十余年研究积累,已发展成为环境治理与能源转化领域的关键材料,且已经在颜料、水分解制氢、染料、合成太阳能电池、传感器、自清洁、消毒等多个领域实际应用^[16-20],为实际环境中大气污染物的控制奠定了扎实可靠的基础和技术路径。

实际环境中总是含有不同量的水蒸气,对光催化降解VOCs主要有两种作用^[21-22]:①通过形成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)进而促进VOCs降

解;②通过水分子与VOCs之间的竞争吸附而抑制VOCs的去除。适量的水蒸气有利于羟基自由基的形成,提高光催化性能^[21-24],而且水分子可以与中间体竞争吸附到光催化剂上,防止催化剂的失活^[23]。Debono等^[25]发现水蒸气可以促进中间体的增加,即水蒸气可促进光催化反应的进行。但是,过量的水分子对光催化剂表面活性位点的覆盖也会降低光催化效率。因此,进一步探究水蒸气对VOCs光催化降解的影响为高效控制VOCs至关重要。

另外,实际工业产生的VOCs废气成分复杂,VOCs物化性质不同,其光催化效率不同^[26-34],且在光催化过程中所受水蒸气的影响规律不同^[12-33]。Pillai等^[28]研究发现水蒸气含量对锐钛型 TiO_2 光催化降解乙醇的影响较小,而Zhang等^[29]和Dong等^[30]发现,随着相对湿度的增大,VOCs的光催化效率先增大后降低。目前初始水含量对不同VOCs光催化的影响规律不同,尚未有统一的研究结论^[31-32],这与VOCs物化性质、VOCs浓度、光催化剂性质等相关^[33-34]。另外,多组分VOCs相互之间会产生交叉影响^[35-36],进而限制光催化效率^[37]。但是现有研究并未明确水蒸气及VOCs组分交互影响机理。因此,尚需从吸附角度进一步展开探究。

苯是一种非极性VOCs,苯环上大 π 键赋予其特殊的稳定性,不仅具有毒性、致癌性,而且还会对臭氧层造成严重破坏,产生光化学烟雾^[38],而乙醇则为一种含有羟基($-\text{OH}$)的极性VOCs,可通过二次反应增加醛类的形成,引起喉咙刺激、呼吸急促、眼睛刺激和胸闷,长期接

触可能会导致中枢神经系统抑制^[39]。鉴于此,实验选取极性的乙醇和非极性的苯两种 VOCs 作为研究对象,采用溶胶-凝胶法制备锐钛型 TiO₂ 为光催化剂,基于 TiO₂ 对乙醇和苯的吸附行为,研究光照条件、初始水含量、VOCs 组分等对 VOCs 去除率的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂, 选用钛酸四丁酯为钛源。将钛源、冰醋酸、无水乙醇以 3:1:1 的体积比混合并搅拌均匀得到溶液 A, 放置待用, 后配制无水乙醇、水以 3:1 体积比混合而成的均匀溶液 B 于恒压漏斗中, 将溶液 B 滴入溶液 A (滴速: 1 滴/s) 并不断搅拌 (磁转子转速 400 r/min、室温) 直至滴加完毕, 继续搅拌 0.5 h 得到溶液 C (溶胶 TiO₂)。将溶胶陈化 24 h 后于 60 °C 条件下真空干燥 8 h, 然后放入氮气保护的管式炉中煅烧, 以 2 °C/min 升至 400 °C, 煅烧 1 h, 冷却后取出研磨, 即得白色纳米 TiO₂ 粉末, 并采用 XRD (X-Ray Diffraction)、BET (Brunauer Emmett Teller)、SEM (Scanning Electron Microscope)、FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 等方法对其进行表征。

1.2 光催化实验方法

采用静态顶空法, 开展 VOCs 的光催化实验。通过预实验比较石英玻璃和普通顶空瓶中乙醇的光催化降解效率后, 发现普通顶空瓶的效率高于石英玻璃, 这是因为普通顶空瓶光照接触面积大, 且厚度薄。因此, 从应用角度考虑, 实验选取一批成本较低且效率相当的顶空瓶开展研究。将不同条件下装有光催化剂和 VOCs 的 40 mL 顶空瓶置于暗箱中进行暗平衡吸附 20 h, 使 VOCs 在催化剂上吸附平衡, 后置于光催化箱中使用波长为 365 nm 的紫外光源光照 2 h, 再置于暗箱中进行暗平衡吸附 20 h, 使瓶内物质反应达到平衡。通过气相色谱仪测定 VOCs 的浓度, 计算不同条件下 VOCs 的去除率。顶空瓶中样品具体如下:

(1) 单组分 VOCs 的光催化。称取 50 mg 光催化剂 TiO₂ 粉末于顶空瓶内, 用 25 μL 进样器抽取不同体积的乙醇或苯分析纯液体打入顶空

瓶内, 配置不同浓度的 VOCs 气体。同时, 增加一组空白实验, 即顶空瓶中只加入不同体积的乙醇或苯的分析纯液体, 配置不同浓度的 VOCs 气体, 以分析紫外光照是否会导致 VOCs 降解。

(2) 初始水含量对 VOCs 光催化的影响。称取 50 mg 所制备的光催化剂 TiO₂ 粉末于顶空瓶内, 分别加入不同量的超纯水 (2 μL、5 μL、10 μL), 吸附平衡 20 h 后, 用 25 μL 进样器抽取不同体积的乙醇或苯液体打入顶空瓶内, 配置不同浓度的 VOCs 气体。

(3) 双组分 VOCs 光催化效率。称取 50 mg 所制备的光催化剂 TiO₂ 粉末于顶空瓶内, ①对于乙醇, 不同实验组, 加入固定量的苯液体 (0 μL~120 μL), 再加入不同量的乙醇液体, 分析固定量的苯对不同浓度乙醇光催化效率的影响; ②对于苯, 不同实验组, 加入固定量的乙醇液体 (0 μL~20 μL), 再加入不同量的苯液体, 分析固定量的乙醇对不同浓度苯光催化效率的影响。

2 结果与分析

2.1 材料表征

2.1.1 紫外-可见漫反射光谱分析 (UV-Vis DRS)

图 1(a) 为 TiO₂ 的紫外-可见漫反射光谱图, 可以注意到, 在波长位于 200 nm~370 nm 的区域内具有较强的吸收强度, 只能在紫外线区域响应^[40]。而在波长大于 380 nm 的区域内几乎不具有吸光度, 所以在可见光下 TiO₂ 几乎不具有光催化活性。根据 Tauc plot 法^[41], UV-Vis DRS 中吸收系数 (α) 与光子量子 ($h\nu$) 以及禁带宽度之间满足公式 (1), 图 1(a) 中小图为通过公式 (1) 计算所绘制曲线图, 可见 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV, 表明其为锐钛型 TiO₂^[42]。

$$(\alpha h\nu)^{1/m} = B(h\nu - E_g), \quad (1)$$

公式 (1) 中: α 为吸收系数, E_g 为半导体禁带宽度, $h\nu$ 为光子能量, B 为比例常数。当半导体为直接带隙时, $m=1/2$; 当半导体为间接带隙时, $m=2$ 。

2.1.2 X 射线衍射 (XRD) 分析

XRD 可用于确定 TiO₂ 的晶体结构和组成。图 1(b) 是 TiO₂ 的 XRD 图, 可以看出, 在 2θ 为 25.3、37.8、48.0、53.7、62.7、68.8、70.2、75.0 处出现衍射峰, 对应锐钛矿相中的 101、004、200、

211、220、204、107、215 晶面^[43],锐钛矿型晶体结构能够提高光催化活性。图 1(b)中未出现板钛矿型和金红石型 TiO₂ 晶体衍射峰^[44],证明本实验所制备的 TiO₂ 只形成了锐钛矿型晶体结构^[45],没有形成金红石相。

2.1.3 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

图 1(c)所示为 TiO₂ 的 FTIR 光谱图,在 400~800 cm⁻¹ 之间存在一个较为显著的峰,代表 Ti-O 键和 Ti-O-Ti 的振动峰^[46-47],表明所制备的 TiO₂ 具有吸光特性。另外,3 444.6 cm⁻¹ 和 1 631.7 cm⁻¹ 处的两个强峰表明了催化剂表明羟基的存在,羟基基团的存在有利于与光生电子

结合而抑制光生电子空穴的复合^[48],可提高光催化效率。

2.1.4 TG-DSC 分析

图 1(d)中所示为 TiO₂ 的 TG (Thermogravimetric Analysis) 和 DSC (Differential Scanning Calorimetry) 结果,由 TG 曲线图可以看出, TiO₂ 在 0~800 °C 温度范围内不发生明显的重量损失,可知 TiO₂ 具有较优良的热稳定性,在光催化过程中不会因为热损失而降低光催化活性。DSC 曲线表示 TiO₂ 在 350 °C 处出现明显的放热峰,可知在 350 °C 左右存在 TiO₂ 的金红石相到锐钛矿相的相变过程^[49]。

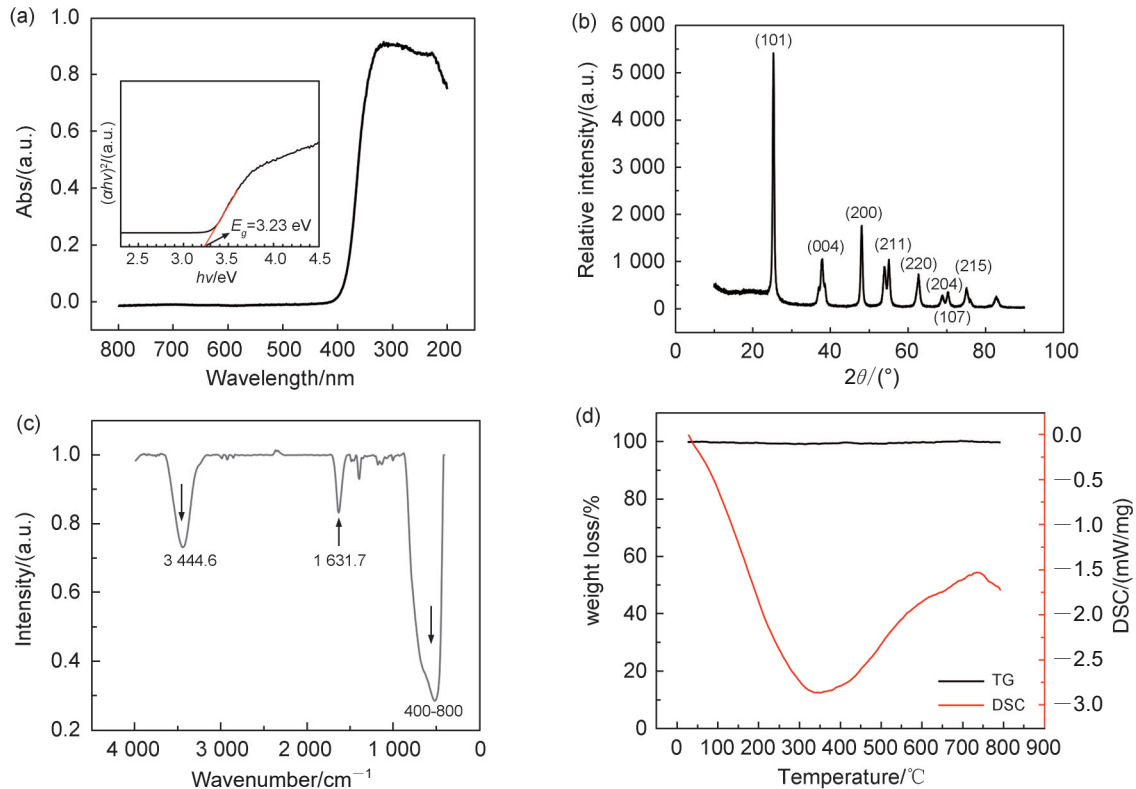


图 1 TiO₂ 的性能表征结果

(a)紫外可见漫反射光谱;(b)X射线衍射表征结果;(c)傅里叶红外光谱图和(d)TG-DSC同步热分析图。

Fig. 1 Characterization of the performance of TiO₂

(a) UV-vis spectra; (b) XRD results; (c) FTIR and (d) TG-DSC.

2.1.5 比表面积-孔径分析

光催化反应中, VOCs 首先吸附在 TiO₂ 表面再进行光催化,因此需要测定其比表面积以深入分析 TiO₂ 的吸附性能。图 2(a)所示为通过物理吸附仪测得的 TiO₂ 在 77 K 下 N₂ 的吸附-脱附曲线,该吸附等温线为典型的 III 型等温线,符合介孔材料的特征,且吸

附-脱附曲线在 0.6~1.0 的相对压力区内出现 H3 型回滞环^[50]。在相对压力较低条件下,曲线不存在明显大而陡的上升,表现出 TiO₂ 大孔的结构特征,被吸附气体在孔径内与催化剂吸力弱, VOCs 只在局部聚集。结合图 2(b)中 TiO₂ 的孔径分布曲线可以看出, TiO₂ 的孔径主要分布在中孔区域,且有

少量的大孔。光催化剂的比表面积对其性能具有显著影响,较大的比表面积不仅能够提供丰富的表面活性位点,还能通过优化电荷分离与迁移效率来增强光催化活性^[51]。通过 BET 测试方法计算得出 TiO₂ 的比表面

积为 83.89 m²/g。

2.1.6 SEM分析

图 3 是 TiO₂ 的 SEM 图,可以看出, TiO₂ 呈现形貌规则的颗粒状结构,且由大量聚集在一起的小颗粒组成。

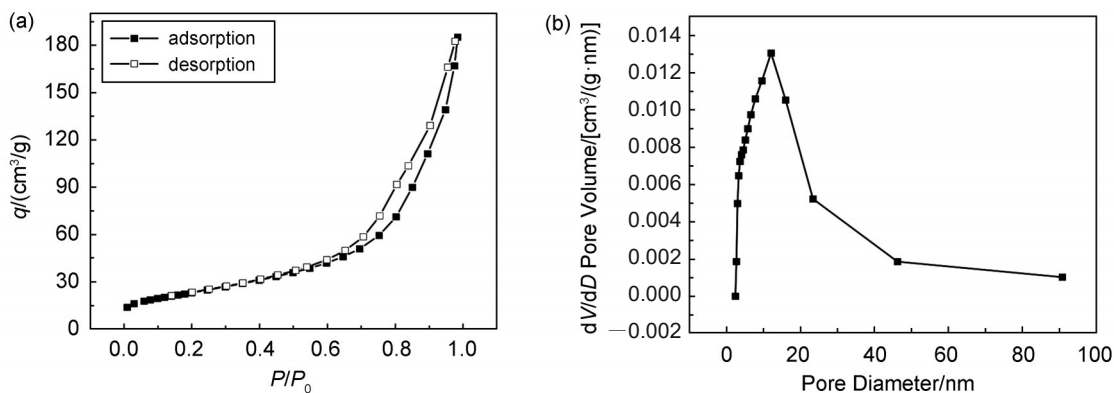


图 2 77 K 下 TiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线(a)和孔径分布(b)

Fig. 2 The N₂ adsorption-desorption curves (a) and porous distribution (b) of TiO₂ at 77 K

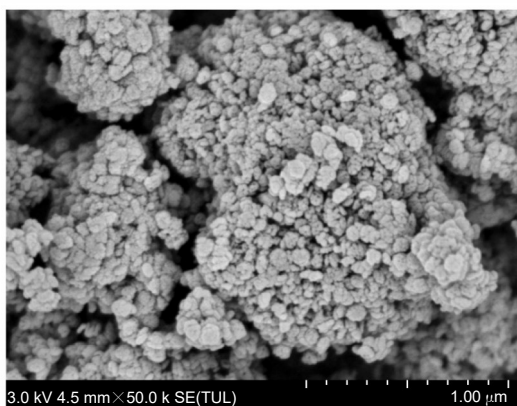


图 3 TiO₂ 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of TiO₂

2.2 TiO₂对单组分乙醇和苯的去除

2.2.1 暗箱条件下单组分乙醇与苯在 TiO₂ 上的吸附特性

图 4 为 35 °C 暗箱条件下乙醇和苯在 TiO₂ 上的吸附等温线,均为 III 型等温线(根据 IUPAC 分类),这与图 2 中 TiO₂ 在 77 K 下 N₂ 的吸附等温线相符, TiO₂ 主要含中孔及少量大孔,因此在低浓度区域,乙醇和苯的平衡吸附量较少且未出现拐点,表明它们与 TiO₂ 之间的作用力较弱。随着 VOCs 浓度升高,吸附量显著增加,表现为中孔填充。VOCs 首先吸附在 TiO₂ 表面^[51],在紫外光照下, TiO₂ 表面产生大量·OH 自由基,有助于催化降解乙醇和苯。吸附量的

差异会影响 VOCs 的光催化氧化降解效率。由图 4 可知, VOCs 初始浓度低于 150 mg/L 时, TiO₂ 对乙醇和苯的吸附量基本相近,而高于 150 mg/L 时,乙醇的平衡吸附量远高于苯,这会进一步影响两者的光催化去除率。

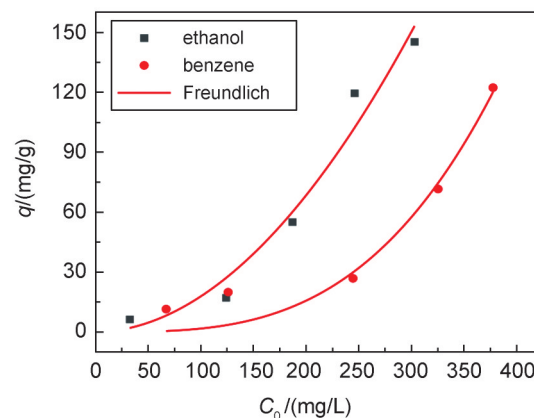


图 4 暗箱条件 35 °C 下苯和乙醇在 TiO₂ 的吸附等温线
Fig. 4 Adsorption isotherms of ethanol and benzene on TiO₂ at 35 °C under dark box

为了进一步分析,采用 Freundlich 方程^[52]对吸附等温线进行拟合,该方程是半经验方程,其方程如下:

$$q = K_f \times C^{1/n}, \quad (2)$$

其中 K_f 为 Freundlich 常数; n 为与温度有关的常数。 K_f 与吸附容量有关, $1/n$ 与吸附亲和力以及吸附剂表面异质性相关, $1/n$ 越小,吸附性能

越好。 $1/n$ 在 0 到 1 之间时, 吸附较容易进行; $1/n$ 大于 2 时, 吸附较难进行。因此, 结合表 1 中 Freundlich 方程拟合结果可知, 乙醇在 TiO_2 上吸附时 $1/n$ 为 1.942, 比苯的 $1/n$ 值 (3.205) 小, 即 TiO_2 上乙醇的吸附比苯更容易进行, 且乙醇的吸附容量更高。

表 1 乙醇和苯在 TiO_2 上吸附等温线的 Freundlich 拟合结果
Table 1 Freundlich fitting results of the adsorption isotherms for ethanol and benzene on TiO_2

参数	乙醇	苯
K_f	2.34×10^{-3}	6.54×10^{-7}
$1/n$	1.942	3.205
R^2	0.956	0.937

2.2.2 TiO_2 对单组分乙醇和苯的光催化降解特性

在 VOCs 光催化过程中, 吸附和光催化作用均对乙醇和苯的去除发挥作用, 图 5 比较了在暗箱和紫外光照射条件下乙醇和苯在 TiO_2 上的去除率 (W)。可以看到, (1) 对于乙醇而言, 在初始浓度较低的区域 ($C_0 < 230 \text{ mg/L}$), 紫外光照条件下其去除率基本高于暗箱条件。因为在紫外光照条件下, 除了吸附作用, 365 nm 紫光灯激发 TiO_2 光生电子与空穴分离率较高, 有利于提高光催化活性, 且乙醇上羟基官能团更易与光生空穴发生界面电荷转移^[28], 促进乙醇的降解; 暗箱条件下, TiO_2 对乙醇降解过程中, 以吸附作用为主。但是在乙醇初始浓度较高 ($C_0 > 230 \text{ mg/L}$) 时, 光催化反应产生的副产物与乙醇分子发生竞争吸附, 使 TiO_2 光催化活性位点减少, 阻碍光催化反应的进一步进行。因此乙醇初始浓度较高区域, 光照和暗箱条件下, 乙醇去除率基本相近。(2) 对于苯而言, 光照条件和暗箱条件下, 其去除率未表现出显著差异。究其原因, 一方面由于大 π 键的稳定性, 苯环一般较难开环^[53-55], 锐钛型 TiO_2 对苯在 365 nm 下几乎不发生光催化降解, 吸附作用大于催化作用; 另一方面紫外光照条件下反应副产物与苯分子发生竞争吸附而占据活性位点降低了 TiO_2 吸附苯的能力^[56], 故使得在紫光灯下苯的光催化去除率较低。另外, 苯光催化过程中, TiO_2 容易发黄, 即苯的光催化中间体容易导致 TiO_2 失活^[56-58]。因此, 吸附与光催化共同作用的结果导致苯的去除率变化较小。

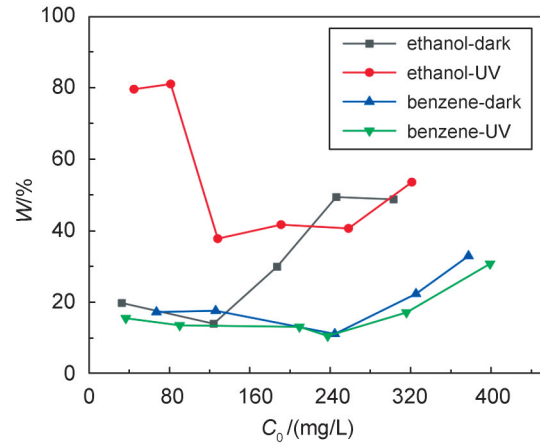


图 5 光照对乙醇和苯去除率 (W) 的影响

Fig. 5 Effect of illumination on removal rate (W) of ethanol and benzene

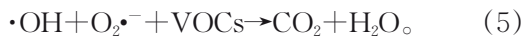
2.3 初始水含量对乙醇和苯光催化效率的影响

在干燥条件下, TiO_2 表面光生空穴 (h^+) 因缺乏水分子供体而无法有效参与羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的再生循环^[59], TiO_2 表面容易被反应中间体包覆, 从而导致催化剂活性降低^[46]。水蒸气普遍存在于环境中, 为探究不同水蒸气含量对 TiO_2 降解乙醇和苯的影响, 进行了不同初始水含量条件下的光催化实验, 结果如图 6 所示。比较图 6(a) 和图 6(b) 可以看出, 与图 5 结果类似, 即使在含水条件下, 乙醇的去除率 (40%~80%) 依然比苯 (0~30%) 高, 两种 VOCs 的吸附量差异依然会影响两者的去除率。

由图 6(a) 可以看出, 当乙醇初始浓度低于 125 mg/L 时, 初始水的存在会抑制乙醇的去除, 且乙醇去除率随着初始水含量的增加而降低, 即水分子越多, 对乙醇去除率的负影响更显著。光催化反应的首要步骤是吸附^[57], 由图 4 可知, 低浓度条件下, TiO_2 对乙醇的平衡吸附量较低, 会限制其光催化效率, 且水分子易与乙醇发生竞争吸附。根据碰撞理论, 初始水含量越高, 对乙醇的抑制作用越强。另外, 初始水含量较高时, 会在 TiO_2 表面生成一层物理屏障阻碍 VOCs 与 TiO_2 表面的有效接触^[60-61]。因此, 在乙醇初始浓度较低条件下, 平衡吸附量低, 水蒸气抑制其去除率, 且随着初始水含量的增加, 乙醇去除率所受负影响更显著。

在乙醇初始浓度高于 125 mg/L 时, 体系去除率随初始水含量的增加呈现显著提升趋势。

结合图 4 可知,高浓度条件下 TiO_2 对乙醇的吸附量显著增加,这种表面富集效应为后续光催化反应提供了有利条件。在较高的湿度下,反应体系中会产生更多的氢和氧离子,形成 Ti-OH-Ti 架桥,从而促进光催化反应^[62]。而水蒸气能够通过物理吸附和化学吸附作用富集于 TiO_2 催化剂表面^[63],在光催化反应体系中,吸附态水分子可通过双重机制提升催化活性^[64]:一方面, H_2O 分子在价带空穴(h^+)作用下发生解离,生成具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),这一活性物种可显著增强体系对 VOCs 的降解能力;另一方面,水分子作为电子捕获剂可有效俘获导带电子(e^-),通过抑制光生电子-空穴对的复合,显著提升量子效率^[23]。从光催化氧化机理看,水分子被捕获后与光生空穴结合形成羟基自由基。具体反应原理见公式(3)—公式(5):



由图 6(b)可以看出,初始水含量对苯去除率的影响规律与乙醇类似,即在低浓度区域,初始水含量不利于苯的去除率;而在较高浓度

区域,初始水含量有利于提高苯的去除率,但是去除率会随着初始水含量的增大而减小。值得注意的是,苯的去除率受初始水含量的影响变化趋势与乙醇不同。对于苯而言,当初始浓度(C_0)小于 250 mg/L 时,苯的去除率随初始水含量增加呈先升后降趋势,一定量的水蒸气可以抑制苯光催化中间产物在 TiO_2 表面的残留,进而促进苯的降解^[65];但是随着初始水含量的增加,水分子与苯分子对 TiO_2 表面活性位点的竞争增强^[66-68],从而降低苯的吸附和降解效率。在高初始浓度体系($C_0 > 250$ mg/L),初始水的加入有利于提高苯的去除率,但随初始水含量增加呈现递减规律,这与公式(3)—公式(5)中的原理相关,即水分子的存在有利于生成具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),进而提高光催化活性;但是初始水含量越高,与苯的竞争吸附作用增强,因此苯的去除率随初始水含量增大而降低,却依然比干燥条件下高。因此, TiO_2 对苯光催化反应时,以吸附作用为主。水分子通过双重竞争吸附效应影响反应进程:(1)与苯分子竞争表面活性位点,(2)反应生成的极性中间产物通过 $\pi-\pi$ 堆积作用占据吸附位点,进而降低光催化活性。

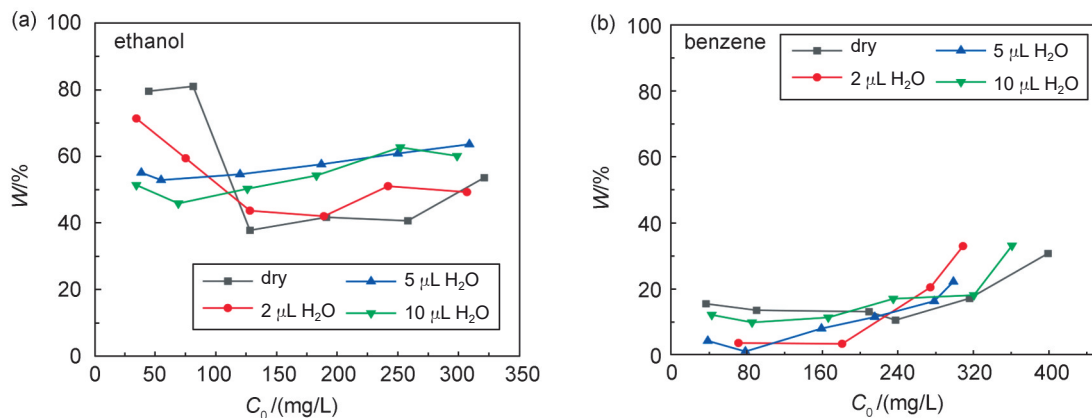


图 6 初始水含量对乙醇(a)和苯(b)去除率(W)的影响

Fig. 6 Effect of initial water on removal rate (W) of (a) ethanol and (b) benzene

2.4 乙醇与苯在光催化过程中的相互影响

大气环境中存在多种 VOCs,这些污染物并非以单一组分存在,而是以多组分复合体系的形式共存,可能存在竞争吸附现象,影响 VOCs 的光催化效率,并阻碍 VOCs 和副产物的扩散^[69],从而影响 VOCs 的去除率^[70]。因此,开展多种 VOCs 在光催化剂表面的协同降解机制研究,对实际环

境 VOCs 的治理具有重要工程指导价值^[71]。

图 7(a)为不同含量的苯蒸气对乙醇去除率的影响,从图中可以发现,当加入苯后,在乙醇初始浓度低于 250 mg/L 时,乙醇的去除率显著降低。但是,苯的加入量与其对乙醇去除率的影响无显著规律。一方面,结合图 4 可知,在低浓度区域,苯与乙醇的吸附容量接近,二者

竞争吸附现象较为显著^[36-37],苯改变了乙醇的吸附行为^[72],导致TiO₂对乙醇的吸附量显著降低,进而影响其光催化去除率^[40];另一方面,苯在光催化过程中中间产物易富集于TiO₂上,导致TiO₂活性降低^[57-58],进而抑制乙醇的去除率。当乙醇的初始浓度高于250 mg/L时,乙醇的浓度增大,TiO₂对乙醇的吸附量比苯高,二者共存时,乙醇对苯吸附的抑制作用增强,乙醇的去除率受苯的影响减小。

图7(b)为乙醇对不同初始浓度的苯去除率的影响,结果可以看出,与图7(a)类似,当苯的初始浓度较低时($C_0 < 150$ mg/L),乙醇的加入会抑制苯的光催化降解,使其去除率降低,这也是因为在VOCs低浓度条件下,TiO₂吸附容量较小,乙醇与苯的竞争吸附较强^[73],进而抑制苯的去除率。但是,当苯的初始浓度高于

150 mg/L后,乙醇有利于提高苯的去除率。这是因为:一方面,在较高的VOCs初始浓度区域,TiO₂的吸附容量较高,乙醇与苯的竞争吸附作用减弱;另一方面,乙醇可以通过羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的生成而提高TiO₂的催化活性,可显著提高苯的去除率。但是乙醇的加入量越高,其对苯吸附的抑制作用增强,二者竞争TiO₂表面活性位点,乙醇的加入量越高会逐步降低苯的去除率,但依然高于单组苯的去除率。因此,光照条件下,乙醇生成的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)发挥更为重要的作用。

总而言之,结合两种VOCs在TiO₂上的吸附行为,在VOCs低浓度区域,二者吸附量接近,竞争吸附显著而相互抑制去除率;VOCs浓度升高,TiO₂吸附容量增大,苯对乙醇的去除率无影响,而乙醇有助于提高苯的去除率。

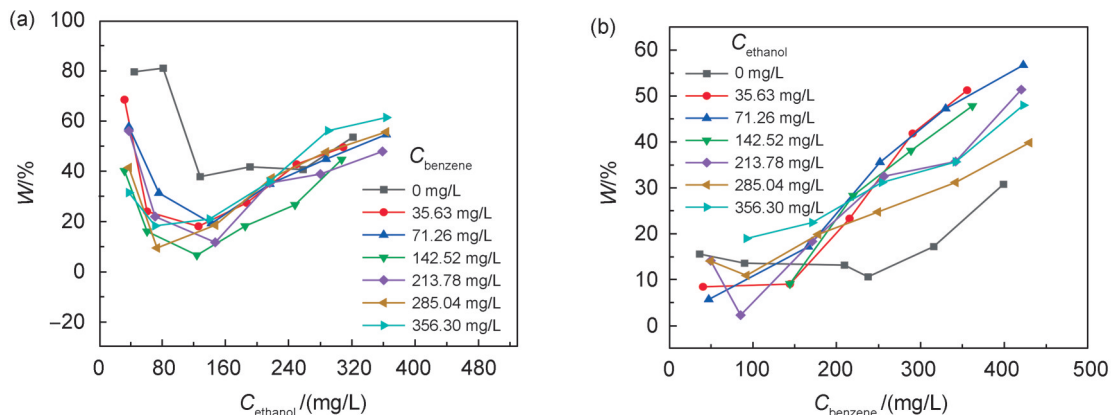


图7 乙醇与苯在光催化过程中的相互影响

(a)苯对乙醇去除率的影响;(b)乙醇对苯去除率的影响。

Fig. 7 Mutual affecting between ethanol and benzene in the photocatalytic process

(a) Effect of benzene on ethanol removal; (b) Effect of ethanol on benzene removal.

3 结论

本文通过溶胶凝胶法制备广泛应用的锐钛型TiO₂作为光催化剂,选取乙醇和苯极性不同的两种VOCs为研究对象,基于二者在TiO₂上的吸附行为,系统探究光照条件、初始水含量、VOCs浓度及组分交互作用对VOCs去除率的影响。(1)TiO₂对乙醇和苯的吸附等温线为III型,即TiO₂对低浓度VOCs的吸附量低,随着浓度升高,吸附量增加,这会影响TiO₂对VOCs的光催化去除率。(2)在干燥环境下,单一VOCs体系中,乙醇的去除率显著高于苯,这归因于

其在TiO₂上的平衡吸附量更高,且其羟基官能团更易与光生空穴发生界面电荷转移。(3)当体系含水蒸气时,VOCs的去除率表现出VOCs浓度依赖性:VOCs初始浓度较低条件下,其吸附量低,水分子与VOCs竞争吸附导致去除率受抑制,且抑制效应随初始水含量增加而增强;而在高初始VOCs浓度下,VOCs在TiO₂上吸附量显著升高,水分子能够促进羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的生成,从而提升VOCs去除率。(4)对于乙醇-苯的双组分体系,在低初始浓度区域,由于竞争吸附,VOCs在光催化过程中存在相互抑制的现象;而随着VOCs初始浓度升高,

TiO₂ 吸附容量显著增大,苯对乙醇的去除率无影响,而乙醇则通过提供更多羟基自由基($\cdot\text{OH}$)有效提高了苯的去除率。

光催化反应的首要步骤是吸附,吸附性能直接影响光催化效率,因此制备比表面积更高的光催化剂有助于提高其光催化性能。另外,本文后续将选取多种 VOCs 进一步开展研究,更全面地分析 VOCs 物化性质在交叉光催化反应体系中的影响。

参考文献:

- [1] MALIK N, ELUMALAI S P, KUMAR K. Health Risk Assessment from Exposure to Ambient VOCs and Particulate Matter in Different Functional Zones in Dhanbad, India[J]. *Sci Total Environ*, 2023, **891**: 164573. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164573.
- [2] WANG R P, DUAN W J, CHENG S Y, *et al.* Nonlinear and Lagged Effects of VOCs on SOA and O₃ and Multi-model Validated Control Strategy for VOC Sources[J]. *Sci Total Environ*, 2023, **887**: 164113. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164113.
- [3] ZHANG Z J, SUN Y L, LI J. Characteristics and Sources of VOCs in a Coastal City in Eastern China and the Implications in Secondary Organic Aerosol and O₃ Formation[J]. *Sci Total Environ*, 2023, **887**: 164117. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164117.
- [4] SHARMA G, VERMA Y, KUMAR A, *et al.* A Review of Graphdiyne: a New Material for Synthesizing Effective Adsorbents for Aqueous Contaminants[J]. *New Carbon Mater*, 2024, **39**(2): 173–200. DOI: 10.1016/S1872-5805(24)60830-9.
- [5] WU Z L, WANG C W, ZHANG X X, *et al.* Graphene-based CO₂ Reduction Electrocatalysts: A Review[J]. *New Carbon Mater*, 2024, **39**(1): 100–130. DOI: 10.1016/S1872-5805(24)60839-5.
- [6] XIAO Y, LIU T, GU C, *et al.* Physical, Chemical and Biological Behaviour of Fumigants on Cottonseed[J]. *J Environ Sci Health B*, 2019, **54**(1): 41–48. DOI: 10.1080/03601234.2018.1530548.
- [7] WANG B, CUI G Y, ZHANG B B, *et al.* Novel Axial Substituted Subphthalocyanine and Its TiO₂ Photocatalyst for Degradation of Organic Water Pollutant Under Visible Light[J]. *Opt Mater*, 2020, **109**: 110202. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110202.
- [8] GHODERAO K P, JAMBLE S N, KALE R B. PEG: Assisted Morphological Transformation of 3D Flower-like ZnO to 1D Micro-/ Nanorods and Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Activity[J]. *Mater Res Express*, 2017, **4**(10): 105009. DOI: 10.1088/2053-1591/aa885b.
- [9] MALATHI A, MADHAVAN J, ASHOKKUMAR M, *et al.* A Review on BiVO₄ Photocatalyst: Activity Enhancement Methods for Solar Photocatalytic Applications[J]. *Appl Catal A Gen*, 2018, **555**: 47–74. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.02.010.
- [10] KIM S P, CHOI M Y, CHOI H C. Photocatalytic Activity of SnO₂ Nanoparticles in Methylene Blue Degradation[J]. *Mater Res Bull*, 2016, **74**: 85–89. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.10.024.
- [11] GUO X L, WAN J F, YU X J, *et al.* Study on Preparation of SnO₂-TiO₂/Nano-graphite Composite Anode and Electro-catalytic Degradation of Ceftriaxone Sodium[J]. *Chemosphere*, 2016, **164**: 421–429. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.08.117.
- [12] NAYAK A K, SOHN Y, PRADHAN D. Facile Green Synthesis of WO₃·H₂O Nanoplates and WO₃ Nanowires with Enhanced Photoelectrochemical Performance[J]. *Cryst Growth Des*, 2017, **17**(9): 4949–4957. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00886.
- [13] YAN Y, CHEN T R, ZOU Y C, *et al.* Biotemplated Synthesis of Au Loaded Sn-doped TiO₂ Hierarchical Nanorods Using Nanocrystalline Cellulose and Their Applications in Photocatalysis[J]. *J Mater Res*, 2016, **31**(10): 1383–1392. DOI: 10.1557/jmr.2016.128.
- [14] WANG Q, FANG Y, MENG H, *et al.* Enhanced Simulated Sunlight Induced Photocatalytic Activity by Pomegranate-like S Doped SnO₂@TiO₂ Spheres[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2015, **482**: 529–535. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.06.011.
- [15] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37–38. DOI: 10.1038/238037a0.
- [16] BANERJEE S, DIONYSIOU D D, PILLAI S C. Self-cleaning Applications of TiO₂ by Photo-induced Hydrophilicity and Photocatalysis[J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, **176**: 396–428. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.03.058.
- [17] DAVIDIDOU K, HALE E, LANE N, *et al.* Photocatalytic Treatment of Saccharin and Bisphenol-a in the Presence of TiO₂ Nanocomposites Tuned by Sn(IV)[J]. *Catal Today*, 2017, **287**: 3–9. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.01.038.
- [18] GHODERAO K P, JAMBLE S N, KALE R B. Efficient Dye-sensitized Solar Cells Based on Surfactant-mediated TiO₂ Nanostructures[J]. *J Solid State Electrochem*, 2019, **23**(6): 1685–1695. DOI: 10.1007/s10008-019-04271-z.

- [19] HAIDER A J, JAMEEL Z N, AL-HUSSAINI I H M. Review on: Titanium Dioxide Applications[J]. *Energy Procedia*, 2019, **157**: 17–29. DOI: 10.1016/j.egypro.2018.11.159.
- [20] SINGH R, DUTTA S. A Review on H₂ Production through Photocatalytic Reactions Using TiO₂/TiO₂-assisted Catalysts[J]. *Fuel*, 2018, **220**: 607–620. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.02.068.
- [21] DEBONO O, THÉVENET F, GRAVEJAT P, *et al.* Gas Phase Photocatalytic Oxidation of Decane at Ppb Levels: Removal Kinetics, Reaction Intermediates and Carbon Mass Balance[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2013, **258**: 17–29. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2013.02.022.
- [22] LI Y Y, REN Y, HE J, *et al.* Recent Advances of the Effect of H₂O on VOC Oxidation over Catalysts: Influencing Factors, Inhibition/Promotion Mechanisms, and Water Resistance Strategies[J]. *Environ Sci Technol*, 2025, **59**(2): 1034–1059. DOI: 10.1021/acs.est.4c08745.
- [23] TWESME T M, TOMPKINS D T, ANDERSON M A, *et al.* Photocatalytic Oxidation of Low Molecular Weight Alkanes: Observations with ZrO₂-TiO₂ Supported Thin Films[J]. *Appl Catal B Environ*, 2006, **64**(3/4): 153–160. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.11.010.
- [24] SLEIMAN M, CONCHON P, FERRONATO C, *et al.* Photocatalytic Oxidation of Toluene at Indoor Air Levels (PPBV): Towards a Better Assessment of Conversion, Reaction Intermediates and Mineralization[J]. *Appl Catal B Environ*, 2009, **86**(3/4): 159–165. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.08.003.
- [25] DEBONO O, THEVENET F, GRAVEJAT P, *et al.* Toluene Photocatalytic Oxidation at PPBV Levels: Kinetic Investigation and Carbon Balance Determination[J]. *Appl Catal B Environ*, 2011, **106**(3/4): 600–608. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.06.021.
- [26] GUO Y L, WEN M C, LI G Y, *et al.* Recent Advances in VOC Elimination by Catalytic Oxidation Technology Onto Various Nanoparticles Catalysts: A Critical Review[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, **281**: 119447. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119447.
- [27] HE C, CHENG J, ZHANG X, *et al.* Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources [J]. *Chem Rev*, 2019, **119**(7): 4471–4568. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00408.
- [28] PILLAI U R, SAHLE – DEMESSIE E. Selective Oxidation of Alcohols in Gas Phase Using Light-activated Titanium Dioxide[J]. *J Catal*, 2002, **211**(2): 434–444. DOI: 10.1006/jcat.2002.3771.
- [29] ZHANG P Y, LIU J. Photocatalytic Degradation of Trace Hexane in the Gas Phase with and Without Ozone Addition: Kinetic Study[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2004, **167**(2/3): 87–94. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2004.05.015.
- [30] DONG X A, CUI Z H, SUN Y J, *et al.* Humidity-independent Photocatalytic Toluene Mineralization Benefits from the Utilization of Edge Hydroxyls in Layered Double Hydroxides (LDHS): A Combined Operando and Theoretical Investigation[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(13): 8132–8139. DOI: 10.1021/acscatal.1c01599.
- [31] MASRESHA G, JABASINGH S A, KEBEDE S, *et al.* A Review of Prospects and Challenges of Photocatalytic Decomposition of Volatile Organic Compounds (VOCs) Under Humid Environment[J]. *Can J Chem Eng*, 2023, **101**(12): 6905–6918. DOI: 10.1002/cjce.24978.
- [32] BOYJOO Y, SUN H Q, LIU J, *et al.* A Review on Photocatalysis for Air Treatment: From Catalyst Development to Reactor Design[J]. *Chem Eng J*, 2017, **310**: 537–559. DOI: 10.1016/j.cej.2016.06.090.
- [33] CUI M F, PAN S, TANG Z, *et al.* Physicochemical Properties of N-N Heterostructured TiO₂/Mo-TiO₂ Composites and Their Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene[J]. *Chem Speciat Bioavailab*, 2017, **29**(1): 60–69. DOI: 10.1080/09542299.2017.1315617.
- [34] KUO H P, WU C T, HSU R C. Continuous Reduction of Toluene Vapours from the Contaminated Gas Stream in a Fluidised Bed Photoreactor[J]. *Powder Technol*, 2009, **195**(1): 50–56. DOI: 10.1016/j.powtec.2009.05.010.
- [35] OUZZINE M, ROMERO-ANAYA A J, LILLO-RÓDENAS M A, *et al.* Spherical Activated Carbons for the Adsorption of a Real Multicomponent VOC Mixture [J]. *Carbon*, 2019, **148**: 214–223. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.03.075.
- [36] SHI Q Y, YANG X Y, WU L Y, *et al.* Binary Adsorption Equilibrium and Breakthrough of Toluene and Cyclohexane on Macroporous and Hypercrosslinked Polymeric Resins[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, **271**: 73–82. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.05.034.
- [37] KOROLOGOS C A, NIKOLAKI M D, ZERVA C N, *et al.* Photocatalytic Oxidation of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and M-xylene in the Gas-phase over TiO₂-based Catalysts[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2012, **244**: 24–31. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.06.016.
- [38] KIM S C, SHIM W G. Catalytic Combustion of VOCs over a Series of Manganese Oxide Catalysts[J]. *Appl Catal B Environ*, 2010, **98**(3/4): 180–185. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.027.

- [39] ZHU Z, WU R J. The Degradation of Formaldehyde Using a Pt@TiO₂ Nanoparticles in Presence of Visible Light Irradiation at Room Temperature[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2015, **50**: 276–281. DOI: 10.1016/j.jtice.2014.12.022.
- [40] WANG R, XU M, XIE J W, *et al.* A Spherical TiO₂-Bi₂WO₆ Composite Photocatalyst for Visible-light Photocatalytic Degradation of Ethylene[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2020, **602**: 125048. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125048.
- [41] IJAZ S, EHSAN M F, ASHIQ M N, *et al.* Preparation of CdS@CeO₂ Core/Shell Composite for Photocatalytic Reduction of CO₂ Under Visible-light Irradiation[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **390**: 550–559. DOI: 10.1016/j.apusc.2016.08.098.
- [42] 董帆. 非金属掺杂 TiO₂基纳米材料的制备新方法、结构表征及可见光催化降解气相甲苯性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
DONG F. Novel Preparation Methods, Structural Characterization and Visible Light Photocatalytic Performance of Non-metal Doped TiO₂ Based Nanomaterials in Gas-phase Toluene Degradation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [43] ZHOU X S, JIN B, LUO J, *et al.* Dramatic Visible Light Photocatalytic Degradation Due to the Synergetic Effects of TiO₂ and PDA Nanospheres[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(69): 64446–64449. DOI: 10.1039/C6RA10292A.
- [44] LI J H, LIU Y L, LI H M, *et al.* Fabrication of G-C₃N₄/TiO₂ Composite Photocatalyst with Extended Absorption Wavelength Range and Enhanced Photocatalytic Performance[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2016, **317**: 151–160. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.11.008.
- [45] WU Y M, TAO L, ZHAO J, *et al.* TiO₂/g-C₃N₄ Nanosheets Hybrid Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity Under Visible Light Irradiation[J]. *Res Chem Intermed*, 2016, **42**(4): 3609–3624. DOI: 10.1007/s11164-015-2234-8.
- [46] LIU C, YANG D, JIAO Y, *et al.* Biomimetic Synthesis of TiO₂-SiO₂-ag Nanocomposites with Enhanced Visible-light Photocatalytic Activity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, **5**(9): 3824–3832. DOI: 10.1021/am4004733.
- [47] YU J-G, YU H-G, CHENG B, *et al.* The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(50): 13871–13879. DOI: 10.1021/jp036158y.
- [48] YU J G, SU Y R, CHENG B, *et al.* Effects of pH on the Microstructures and Photocatalytic Activity of Mesoporous Nanocrystalline Titania Powders Prepared via Hydrothermal Method[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2006, **258**(1/2): 104–112. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.05.036.
- [49] 李荡, 张杨. TiO₂纳米管的制备及其光电性能研究[J]. 山东化工, 2024, **53**(1): 48–50. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2024.01.030.
LI D, ZHANG Y. Preparation and Photoelectric Properties of TiO₂ Nanotubes[J]. *Shandong Chem Ind*, 2024, **53**(1): 48–50. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2024.01.030.
- [50] HUANG Y, HO W, LEE S C, *et al.* Effect of Carbon Doping on the Mesoporous Structure of Nanocrystalline Titanium Dioxide and Its Solar-light-driven Photocatalytic Degradation of NO₃[J]. *Langmuir*, 2008, **24**(7): 3510–3516. DOI: 10.1021/la703333z.
- [51] LI Y H, CHENG S W, YUAN C S, *et al.* Removing Volatile Organic Compounds in Cooking Fume by Nanosized TiO₂ Photocatalytic Reaction Combined with Ozone Oxidation Technique[J]. *Chemosphere*, 2018, **208**: 808–817. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.035.
- [52] FURUYA E G, CHANG H T, MIURA Y, *et al.* A Fundamental Analysis of the Isotherm for the Adsorption of Phenolic Compounds on Activated Carbon[J]. *Sep Purif Technol*, 1997, **11**(2): 69–78. DOI: 10.1016/S1383-5866(96)01001-5.
- [53] WANG J L, LI J Y, YANG W J, *et al.* Promote Reactants Activation and Key Intermediates Formation for Facilitated Toluene Photodecomposition via Ba Active Sites Construction[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, **297**: 120489. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120489.
- [54] LI J Y, DONG X A, ZHANG G, *et al.* Probing Ring-opening Pathways for Efficient Photocatalytic Toluene Decomposition[J]. *J Mater Chem A*, 2019, **7**(7): 3366–3374. DOI: 10.1039/C8TA11627J.
- [55] CHEN R M, LI J Y, SHENG J P, *et al.* Unveiling the Unconventional Roles of Methyl Number on the Ring-opening Barrier in Photocatalytic Decomposition of Benzene, Toluene and O-xylene[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, **278**: 119318. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119318.
- [56] LIN Z F, SHEN W H, ROUX J C, *et al.* Photo-catalytic Degradation of Mixed Gaseous HCHO and C₆H₆ in Paper Mills: Experimental and Theoretical Study on the Adsorption Behavior Simulation and Catalytic Reaction Mechanism[J]. *J Hazard Mater*, 2020, **388**: 121779. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121779.
- [57] WEON S, CHOI J, PARK T, *et al.* Freestanding Doubly Open-ended TiO₂ Nanotubes for Efficient Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, **205**: 386–392. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.12.048.

- [58] ZHONG J B, LU Y, JIANG W D, *et al.* Characterization and Photocatalytic Property of Pd/TiO₂ with the Oxidation of Gaseous Benzene[J]. *J Hazard Mater*, 2009, **168**(2/3): 1632–1635. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.158.
- [59] WANG W, CHIANG L W, KU Y. Decomposition of Benzene in Air Streams by UV/TiO₂ Process[J]. *J Hazard Mater*, 2003, **101**(2): 133–146. DOI: 10.1016/S0304-3894(03)00169-9.
- [60] ZHANG L F, MORALEJO C, ANDERSON W A. A Review of the Influence of Humidity on Photocatalytic Decomposition of Gaseous Pollutants on TiO₂-based Catalysts[J]. *Can J Chem Eng*, 2020, **98**(1): 263–273. DOI: 10.1002/cjce.23652.
- [61] MAMAGHANI A H, HAGHIGHAT F, LEE C S. Photocatalytic Degradation of VOCs on Various Commercial Titanium Dioxides: Impact of Operating Parameters on Removal Efficiency and By-products Generation[J]. *Build Environ*, 2018, **138**: 275–282. DOI: 10.1016/j.buildenv.2018.05.002.
- [62] LIANG S M, SHU Y J, LI K, *et al.* Mechanistic Insights into Toluene Degradation under VUV Irradiation Coupled with Photocatalytic Oxidation[J]. *J Hazard Mater*, 2020, **399**: 122967. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122967.
- [63] BRANDALISE NUNES F, COMINI N, DIULUS J T, *et al.* Dynamic Equilibrium at the HCOOH-saturated TiO₂(110)-water Interface[J]. *J Phys Chem Lett*, 2023, **14**(13): 3132–3138. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.2c03788.
- [64] NANAYAKKARA C E, DILLON J K, GRASSIAN V H. Surface Adsorption and Photochemistry of Gas-phase Formic Acid on TiO₂Nanoparticles: The Role of Adsorbed Water in Surface Coordination, Adsorption Kinetics, and Rate of Photoproduct Formation[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(44): 25487–25495. DOI: 10.1021/jp507551y.
- [65] EINAGA H, FUTAMURA S, IBUSUKI T. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Benzene, Toluene, Cyclohexene and Cyclohexane in Humidified Air: Comparison of Decomposition Behavior on Photoirradiated TiO₂ Catalyst[J]. *Appl Catal B Environ*, 2002, **38**(3): 215–225. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00056-5.
- [66] MARTINEZ T, BERTRON A, ESCADEILLAS G, *et al.* BTEX Abatement by Photocatalytic TiO₂-bearing Coatings Applied to Cement Mortars[J]. *Build Environ*, 2014, **71**: 186–192. DOI: 10.1016/j.buildenv.2013.10.004.
- [67] LIN Z F, TONG X, SHEN W H, *et al.* Humidity Impact on Photo-catalytic Degradation: Adsorption Behavior Simulations and Catalytic Reaction Mechanisms for Main Gaseous Pollutants in Papermaking Industry[J]. *J Clean Prod*, 2020, **244**: 118863. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118863.
- [68] AO C H, LEE S C, MAK C L, *et al.* Photodegradation of Volatile Organic Compounds (VOCs) and NO for Indoor Air Purification Using TiO₂: Promotion versus Inhibition Effect of NO[J]. *Appl Catal B Environ*, 2003, **42**(2): 119–129. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00219-9.
- [69] AZMOON P, FARHADIAN M, PENDASHTEH A, *et al.* Oil Well-produced Water Pollutant Adsorption and Photodegradation Using an Innovative Double Z-scheme Ternary Heterostructure of MIL-101(Cr)/Fe₃O₄-SiO₂/Nanorod-graphitic Carbon Nitride: Adsorption Isotherm and Degradation Kinetic Study[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2025, **32**(10): 6244–6272. DOI: 10.1007/s11356-025-35891-w.
- [70] CHEN T, FU C C, LIU Y Q, *et al.* Adsorption of Volatile Organic Compounds by Mesoporous Graphitized Carbon: Enhanced Organophilicity, Humidity Resistance, and Mass Transfer[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, **264**: 118464. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118464.
- [71] LI J Y, CHEN R M, CUI W, *et al.* Synergistic Photocatalytic Decomposition of a Volatile Organic Compound Mixture: High Efficiency, Reaction Mechanism, and Long-term Stability[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(13): 7230–7239. DOI: 10.1021/acscatal.0c00693.
- [72] LU Y Q, DENG H, ZHANG X S, *et al.* Tuning Pt-TiO₂ Interactions to Switch Inhibition to Synergy in Toluene-acetone Mixture Combustion[J]. *Environ Sci Technol*, 2025, **59**(23): 11875–11884. DOI: 10.1021/acs.est.4c14480.
- [73] YANG Y, BI F K, WEI J F, *et al.* Boosting the Photo-thermal Oxidation of Multicomponent VOCs in Humid Conditions: Synergistic Mechanism of Mn and K in Different Oxygen Activation Pathways[J]. *Environ Sci Technol*, 2025, **59**(22): 11341–11352. DOI: 10.1021/acs.est.5c00953.