

文章编号:1006-9941(2019)01-0028-07

TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜光催化降解 UDMH 废水

高鑫¹,朱左明¹,高纓¹,耿葵¹,王庆波¹,韩俊杰¹,刘祥萱²

(1. 火箭军研究院,北京 100085; 2. 火箭军工程大学导弹工程学院,陕西 西安 710025)

摘要: 为降低偏二甲肼(UDMH)废水处理能耗、避免因使用添加剂等造成二次污染,制备了一种可见光响应的TiO₂纳米棒阵列(NRAs)/CdS/Au复合薄膜光催化剂。结果表明,TiO₂ NRAs/CdS/Au复合薄膜能够利用可见光降解UDMH,并且以模拟太阳光做光源时复合薄膜对UDMH的降解效果优于单纯可见光做光源时的效果。随UDMH初始浓度增加,其降解率降低,但总降解浓度上升;TiO₂ NRAs/CdS/Au复合薄膜光催化降解UDMH废水适宜的pH约为7.2;加入空穴捕获剂、羟基自由基捕获剂及鼓入氮气都降低UDMH降解率,而鼓入空气则会使UDMH的降解率提高。模拟太阳光和可见光分别照射时,TiO₂ NRAs/CdS/Au复合薄膜都能够对UDMH降解过程中产生的有毒物质亚硝基二甲胺(NDMA)和偏脘(FDMH)实施降解,但模拟太阳光下效果更好,鼓入臭氧有助于NDMA和FDMH的快速去除。

关键词: 偏二甲肼(UDMH);光催化降解;TiO₂ NRAs/CdS/Au;亚硝基二甲胺;偏脘

中图分类号: Tj55; X5

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018020

1 引言

偏二甲肼(UDMH)因其高比冲特性而被广泛用作导弹武器和运载火箭的液体推进燃料。近年来,随着我国国防和航天事业的迅猛发展,UDMH的使用量日益增加,而在其运输和使用过程中会不可避免地产生UDMH废水。UDMH具有高毒性质,未经有效处理便将其排放到环境中,势必对周边人员健康与水体安全构成极大威胁,其废水处理受到广泛关注。目前,UDMH废水处理方法包括化学氧化法、催化氧化法、生物法、物理法等^[1],但这些方法普遍能量消耗大、成本高、加入的Cu、Fe等盐类物质易造成水体二次污染,并且常常伴随有毒产物的产生,如亚硝基二甲胺(NDMA)、偏脘(FDMH)等,导致废水处理不彻底。

半导体光催化技术能够利用太阳光作为能量来源实现对有机污染物的降解,并最终使其完全矿化^[2]。将半导体光催化技术用于处理UDMH废水,充分利用太阳能,预期可较大程度降低UDMH废水处理能耗;

不需额外添加剂,可避免因此造成的二次污染。目前,光催化处理UDMH废水的研究多数局限于使用紫外光做能量来源,对太阳能的利用率仍较低(紫外光仅占太阳能总量的5%左右),不利于降低UDMH废水处理能耗;此外,研究多使用粉末型光催化剂,仍然存在使用后难以回收再利用的问题。

针对上述问题,本研究制备能够利用可见光的TiO₂纳米棒阵列(NRAs)/CdS/Au三元复合薄膜,将处理UDMH废水的光谱利用范围拓展至可见光区,提高其太阳能利用率,并且薄膜型光催化剂易于回收再利用。探讨了UDMH初始浓度、废水初始pH及不同添加剂对TiO₂ NRAs/CdS/Au光催化降解UDMH的影响,并利用高效液相色谱法(HPLC)检测UDMH降解过程中有毒产物NDMA和FDMH。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:偏二甲肼(纯度98%),自制;亚硝基二甲胺,色谱纯,5 mg·L⁻¹,美国AccuStandard公司;偏脘(色谱纯,99.9%),西安近代化学研究所;浓盐酸(分析纯,36.8%),西安三浦化学试剂有限公司;硫化钠,分析纯,天津百世化工有限公司;硝酸镉,钛酸丁酸,柠檬

收稿日期:2018-01-18;修回日期:2018-06-02

网络出版日期:2018-07-05

作者简介:高鑫(1987-),女,博士研究生,主要从事液体推进剂三废处理及光催化材料研究。e-mail:gaoux06@sina.com

引用本文:高鑫,朱左明,高纓,等. TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜光催化降解 UDMH 废水[J]. 含能材料,2019,27(1):28-34.

GAO Xin, ZHU Zuo-ming, GAO Ying, et al. Photocatalytic Degradation of UDMH Wastewater by TiO₂ NRAs/CdS/Au Composite Thin Films[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(1): 28-34.

酸,磷酸氢二钠,磷酸氢二钠,氨基亚铁氰化钠,氨水,甲醇,以上试剂均为分析纯,由上海国药集团提供;Sn₂O 导电玻璃(FTO),电阻 14 Ω,透光率 90%,日本板硝子株式会社。

仪器:氙灯光源(CEL-HXF300),北京中教金源科技有限公司;光功率计(CEL-NP2000-10),北京中教金源科技有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-1800),日本岛津公司;高效液相色谱仪(1260型),美国 Agilent 公司;可见分光光度计(721型),上海菁华科技仪器有限公司;离子溅射仪(K550X),英国 EMITECH 公司;电热恒温干燥箱(DHG-9011A),上海精宏实验设备有限公司;水热反应釜(KH-50ML),上海科升仪器有限公司;磁力搅拌器(CJJ78-1),上海梅香仪器有限公司;水浴锅(HH-S8),北京科伟永鑫实验仪器厂。

2.2 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜的制备

首先采用水热法制备 TiO₂ NRAs 薄膜,在此基础上利用连续离子层吸附反应法(SILAR)法在其表面沉积 CdS 纳米颗粒,控制 SILAR 循环沉积次数为 15 次。最后通过离子溅射在 TiO₂ NRAs/CdS 表面沉积 Au 纳米颗粒,控制沉积时间为 30 s。其详细制备步骤及表征结果参见本课题组前期研究^[3-4]。

2.3 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜光催化降解 UDMH 废水

将有效面积 6 cm² 的 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜(有 TiO₂ NRAs/CdS/Au 的面朝上)放入 100 mL 烧杯中,然后将 15 mL 浓度为 20 mg·L⁻¹ 的 UDMH 模拟废水倒入上述烧杯,TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜完全浸没在反应溶液中。光催化反应开始前进行暗态吸附 30 min,使催化剂对 UDMH 分子达到吸附和脱附平衡。暗态吸附结束后开启光源,定期取样测定废水中剩余的 UDMH 含量,其测试依据 GB18063-2000 进行。为防止废水因光照受热而蒸发,整个过程在循环冷却水(4 ℃)中进行。反应过程中通过在氙灯光源窗口处加装紫外滤光片分别得到可见光(λ≥420 nm)和模拟太阳光光源,光照强度始终保持 60 mW·cm⁻²。

2.4 HPLC 法测定 NDMA 和 FDMH

HPLC 法测定 NDMA 条件:甲醇和水(体积百分比为 90:10)作流动相,流速 1.0 mL·min⁻¹;柱温 30 ℃;紫外检测器波长 230 nm;进样量 20 μL。此条件下 NDMA 的保留时间为 2.989 min,色谱峰峰形良好。分别配制浓度为 2.000,1.000,0.250,0.125 mg·L⁻¹ 的 NDMA 标准溶液,在选定的 HPLC 检测条件下对标准

溶液进行测定。以 NDMA 标准溶液的浓度为横坐标、其保留时间下色谱峰峰高值为纵坐标,线性拟合得到标准曲线如图 1 所示。

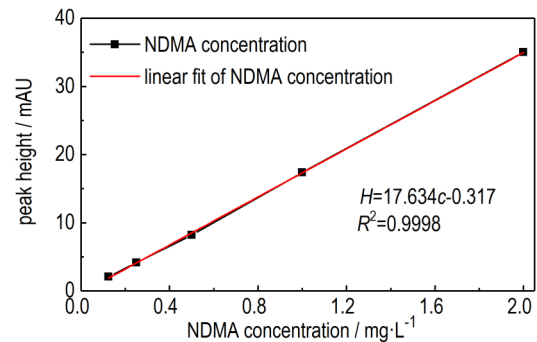


图 1 NDMA 标准溶液浓度与峰高关系曲线

Fig.1 Correlation curve of NDMA standard solution concentration vs. peak height

由图 1 可见,NDMA 标准溶液的浓度与其色谱峰峰高值呈良好的线性相关,将曲线进行线性拟合得到方程: $H=17.634c-0.317$,其中, H 为色谱峰峰高, mAU; c 为 NDMA 的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 相关系数 $R^2=0.9998$, 满足测定精度要求。

HPLC 法测定 FDMH 时,甲醇和水(体积百分比为 85:15)作流动相,紫外检测器波长为 235 nm,其他条件与 NDMA 测试相同。此条件下 FDMH 的保留时间为 5.530 min,色谱峰峰形良好。分别配制浓度为 4.000,2.000,1.500,1.000,0.750 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FDMH 标准溶液,在选定的 HPLC 检测条件下对标准溶液进行测定,线性拟合后得到的标准曲线如图 2 所示。

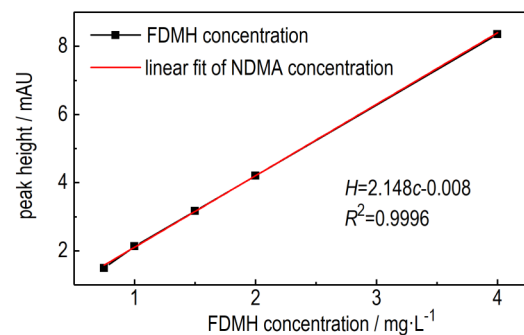


图 2 FDMH 标准溶液浓度与峰高关系曲线

Fig.2 Correlation curve of FDMH standard solution concentration and peak height

由图 2 可见,FDMH 标准溶液的浓度与其色谱峰峰高呈良好的线性相关,得到的线性曲线拟合方程为: $H=2.148c-0.008$ 。其中, H 为色谱峰峰高, mAU; c 为 FDMH 的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 相关系数 $R^2=0.9996$, 满足测定精度要求。

3 结果与讨论

3.1 不同光源照射下 UDMH 废水的光催化降解

在可见光和模拟太阳光照射下利用 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜来降解 UDMH 废水,光照强度保持 60 mW·cm⁻³,降解结果如图 3 所示。

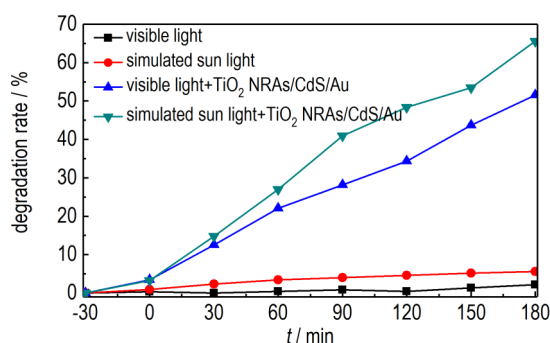


图 3 不同光源下 UDMH 的时间-降解率曲线

Fig. 3 Time-degradation rate curves of UDMH under different light sources

由图 3 可见,无光催化剂时(如图 3 中黑色和红色曲线所示),UDMH 的降解率一直较低,说明单纯光照对 UDMH 的降解能力较差。有光催化剂时,UDMH 的降解率得到较大提升,光照 180 min 时 UDMH 的降解率分别可达 65.61% (模拟太阳光下)和 51.52% (可见光下)。由此说明, TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜能够利用可见光来降解 UDMH,但是模拟太阳光做光源时的光催化降解效果较好。这是因为 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜中的 CdS 可以吸收能量较低的可见光而被激发,使得 UDMH 在可见光照射下得以降解。与单纯可见光照射相比,模拟太阳光照射下 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜中的 CdS 和 TiO₂ 同时被激发,参与光催化降解 UDMH 的有效载流子数增多,从而提高了 UDMH 的降解率。

3.2 不同初始浓度下 UDMH 废水的光催化降解

可见光照射下,用 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜降解初始浓度分别为 20, 40, 60 mg·L⁻¹ 的 UDMH 模拟废水,结果如图 4 所示。

由图 4 可见,废水中 UDMH 初始浓度越高,可见光照射下 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜对 UDMH 的降解率越低。反应进行 150 min 时,初始浓度分别为 20, 40, 60 mg·L⁻¹ 的废水中 UDMH 的去除率分别为 43.72%、33.26% 和 24.37%。为更清楚地揭示不同初始浓度下 UDMH 的降解情况,计算了不同初始浓度下

UDMH 的总降解浓度 Δc 随时间的变化情况,结果如图 5 所示。

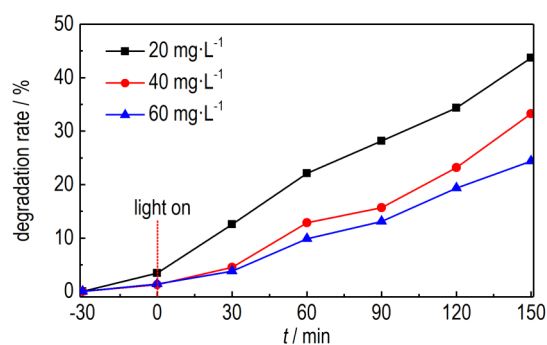


图 4 不同初始浓度下 UDMH 的时间-降解率曲线

Fig. 4 Time-degradation rate curves of UDMH at different initial concentrations

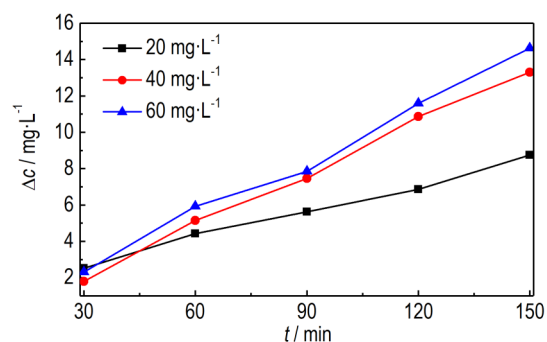


图 5 不同初始浓度下 Δc -t 变化曲线

Fig. 5 Changing curves of Δc -t at different initial concentrations

由图 5 可见,光催化反应初期(≤ 60 min),不同初始浓度下 UDMH 的 Δc 值相差较小。反应时间超过 60 min 后,UDMH 的初始浓度越高,相同反应时间下其 Δc 值越大。可见光下反应 150 min 时,初始浓度为 20, 40, 60 mg·L⁻¹ 的 UDMH 废水的 Δc 值分别为 8.74, 13.30, 14.62 mg·L⁻¹。分析原因认为,随反应时间不断延长,溶液中 UDMH 分子被不断消耗,而与初始浓度较低的废水相比,较高初始浓度废水中的 UDMH 分子与复合薄膜光催化产生的活性自由基碰撞而反应的概率较大,因此累积降解的 UDMH 分子较多。由此可见,适当增加 UDMH 的初始浓度可使 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜的光催化活性得到充分发挥。此外,当 UDMH 初始浓度由 20 mg·L⁻¹ 增大到 40 mg·L⁻¹ 时,反应 150 min 后 Δc 值增加了 4.56 mg·L⁻¹; 而当 UDMH 初始浓度由 40 mg·L⁻¹ 增大到 60 mg·L⁻¹ 时,相同时间下 Δc 值只增加了 1.32 mg·L⁻¹。由此可见,当 UDMH 的初始浓度不断增大时, TiO₂ NRAs/

CdS/Au 复合薄膜对 UDMH 的降解能力渐趋饱和,因为一定时间内复合薄膜光催化过程产生的活性自由基数量有限。

3.3 不同初始 pH 下 UDMH 废水的光催化降解

分别用饱和 NaOH 溶液、12 mol·L⁻¹ 的浓 H₂SO₄ 调节 UDMH 废水初始 pH 值至 3、5、9 和 11(未经调制的 UDMH 废水初始 pH 值约为 7.2),然后在可见光照射下利用 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜对其进行降解,结果如图 6 所示。

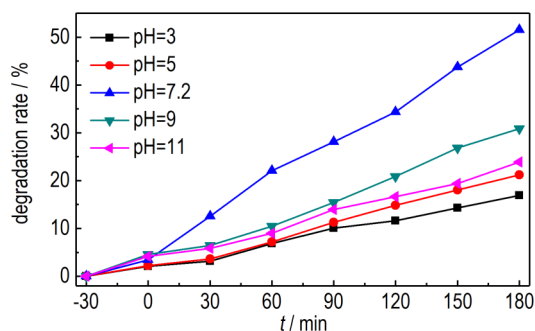


图 6 不同初始 pH 下 UDMH 的时间-降解率曲线

Fig. 6 Time-degradation rate curves of UDMH at different initial pH

由图 6 可见,初始 pH 值为 7.2 时, TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜对 UDMH 的降解效果最好,可见光下反应 180 min 时 UDMH 的降解率可达 51.52%。而初始 pH=3、5、9 和 11 时,同样条件下 UDMH 的降解率分别只有 16.93%、21.17%、30.85% 和 23.87%。由此可见, TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜光催化降解 UDMH 废水的最佳 pH≈7.2,初始 pH 值越低或越高越不利于复合薄膜光催化降解能力的发挥,但初始反应溶液为碱性时的光催化降解效果优于酸性时的光催化降解效果。其原因可能如下。酸性条件下 CdS 容易流失^[5],并且 OH⁻向·OH 转化的难度较大^[6],导致 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜光催化产生的活性自由基数量减少,UDMH 的降解率下降。而当初始 pH 值过高时,溶液中的大量 OH⁻与 UDMH 分子在 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜表面产生竞争吸附,降低 UDMH 分子的吸附量,进而影响其降解效果。与 Fenton 氧化法处理 UDMH 废水时所需的酸性条件相比^[7-8],本光催化降解体系无需对 UDMH 废水的初始 pH 值进行调节,在工程应用中具有较好的前景。

3.4 添加剂存在时 UDMH 废水的光催化降解

加入柠檬酸和叔丁醇、鼓入空气和氮气会对 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜光催化降解 UDMH 废水的效

果产生影响。其中,柠檬酸是一种空穴捕获剂,叔丁醇是一种·OH 捕获剂,通入空气和氮气会影响水中溶解氧的含量,进而影响·O₂⁻的生成。实验中,柠檬酸和叔丁醇的加入量均为 1 mmol·L⁻¹,空气和氮气的通入量均为 3 g·h⁻¹,空白组不加任何添加剂,可见光下 UDMH 的光催化降解情况如图 7 所示。

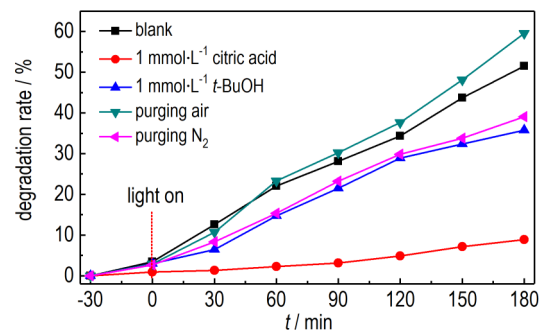


图 7 加入不同添加剂时 UDMH 的时间-降解率曲线

Fig. 7 Time-degradation rate curves of UDMH when different additives are added

由图 7 可见,与空白组相比,加入柠檬酸后 UDMH 的降解率下降较大,反应 180 min 时为 8.89%,仅略高于未添加光催化剂时 UDMH 的降解率(7.86%)。这是因为柠檬酸作为空穴捕获剂,加入后迅速消耗光生空穴,使复合薄膜的氧化降解能力大大降低。加入叔丁醇后,UDMH 的降解率产生较小程度降低,反应 180 min 时其降解率比空白组低 15.73%。这是因为叔丁醇作为·OH 捕获剂,能迅速消耗光催化过程产生的·OH,使复合薄膜的氧化降解能力下降。对比·OH 捕获剂和空穴捕获剂加入后的效果,可以推测在光催化降解有机物过程中·OH 所起的作用比光生空穴要小,此结果与 Pan^[9]等的研究结果一致。

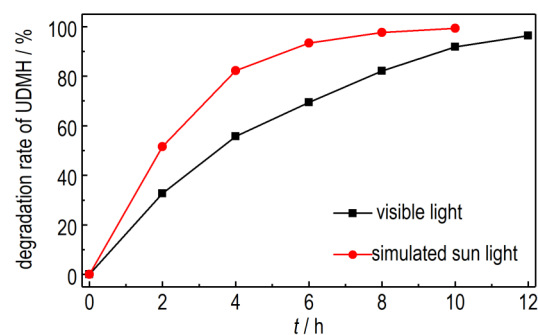
鼓入空气使 UDMH 的降解率产生较小程度增加,反应 180 min 时其降解率比空白组的高 8.06%,这是因为鼓入空气增加了水中的溶解氧含量,其与光生电子反应生成强氧化性的·O₂⁻^[10],甚至进一步反应生成·OH^[11],使复合薄膜光催化过程中产生的活性自由基数量增加,氧化降解能力增强。而鼓入氮气则使 UDMH 的降解率降低,这是因为鼓入氮气会排出水中的溶解氧,抑制光生电子和水中溶解氧反应生成强氧化自由基的过程。

3.5 UDMH 降解过程中有毒产物 NDMA 和 FDMH 的测定

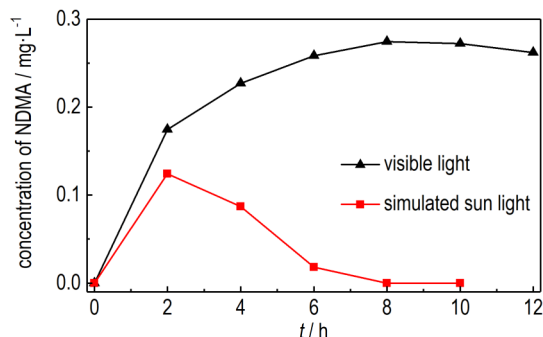
3.5.1 不同光源照射下 NDMA 的测定

分别在可见光和模拟太阳光下检测 TiO₂ NRAs/

CdS/Au复合薄膜光催化降解UDMH过程中有毒产物NDMA的变化情况,结果如图8所示。



a. time-degradation rate curves of UDMH



b. time-concentration curves of NDMA

图8 不同光源下UDMH及其产物NDMA的降解曲线

Fig.8 Degradation curves of UDMH and its product NDMA under different light sources

由图8a可见,可见光照射下反应12 h时UDMH的去除率达97.23%,模拟太阳光照射下反应10 h时UDMH的去除率达99.33%,两种光源照射下废水中UDMH的含量均已达国标排放标准。由图8b中NDMA浓度变化曲线可见,整个UDMH降解过程中产物NDMA的浓度先上升后下降,并且与可见光照射时相比,模拟太阳光照射时NDMA的这种变化趋势较快,这主要是由于模拟太阳光照射条件下TiO₂ NRAs/CdS/Au复合薄膜光催化体系的氧化降解能力较强。一方面,模拟太阳光照射时TiO₂ NRAs/CdS/Au复合薄膜光催化产生的强氧化性自由基比可见光照射时的多(原因如3.1节所述);另一方面,模拟太阳光中的紫外光对NDMA也具有较弱的降解能力^[12]。

3.5.2 不同光源照射下FDMH的测定

分别在可见光和模拟太阳光下检测TiO₂ NRAs/CdS/Au复合薄膜光催化降解UDMH过程中有毒产物FDMH的变化情况,其中UDMH的降解情况如图8a所示,NDMA的降解情况如图9所示。

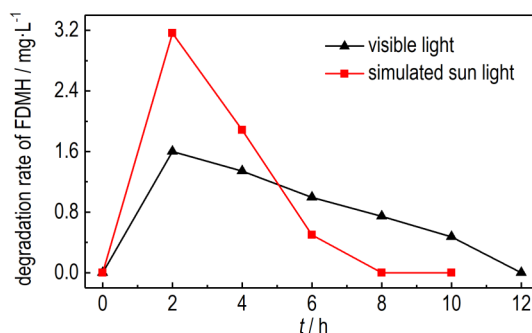


图9 不同光源下FDMH的时间-浓度曲线

Fig.9 Time-concentration curves of FDMH under different light sources

由图9可见,两种光源照射下反应2 h时,FDMH含量都达到最大值,并且模拟太阳光照射条件下产物FDMH的最大值比可见光照射条件下要高,可能是因为模拟太阳光照射时UDMH的降解进程较快造成的。据报道^[13],在UDMH的缓慢氧化过程中,FDMH的含量先不断增加,反应一段时间后达到稳定值。由此看来,本实验中产物FDMH的稳定期出现在反应进行2 h左右。当反应时间超过2 h后,两种光源照射下FDMH的含量都开始下降,但模拟太阳光照射时的下降速度较快,反应8 h时已检测不到产物FDMH,这得益于模拟太阳光照射条件下TiO₂ NRAs/CdS复合薄膜较强的光催化降解能力。

3.5.3 可见光下鼓入O₃对产物NDMA和FDMH的影响

可见光照射下向TiO₂ NRAs/CdS/Au复合薄膜光催化降解UDMH废水体系中鼓入O₃,O₃流速为3 g·h⁻¹,测定有毒产物NDMA和FDMH的变化情况,结果如图10所示。

由图10可见,鼓入O₃后NDMA的生成量迅速增大,反应4 h时达最大含量0.556 mg·L⁻¹,是可见

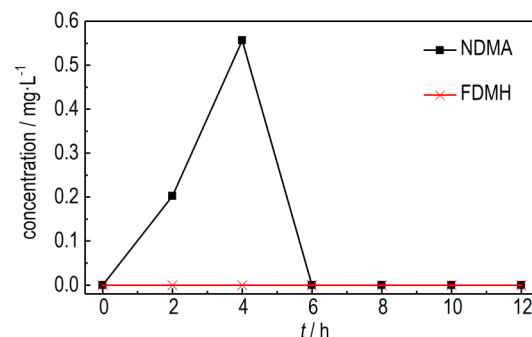
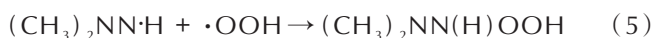
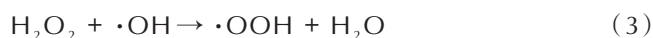
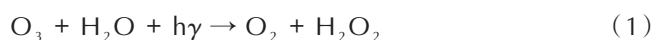


图10 可见光下鼓入O₃后产物NDMA和FDMH的浓度变化

Fig.10 Concentration changing of products NDMA and FDMH under visible light after pumping O₃

光下无 O₃ 鼓入时 NDMA 最大生成量 (0.274 mg·L⁻¹) 的 2 倍多 (见 3.1 节), 可能是因为鼓入 O₃ 后产生大量 ·OOH, ·OOH 诱导 UDMH 分子氧化生成大量 NDMA, 这与重庆大学徐亚飞^[14] 的理论计算结果相符, 其可能反应路线如公式 (1)~(6) 所示。此外, 鼓入 O₃ 使 NDMA 的最大生成量提前, 主要是因为 O₃ 加速了 UDMH 的氧化降解进程^[15]。随后, 在鼓入的 O₃ 和光催化产生的强氧化性自由基的协同作用下, 生成的 NDMA 被迅速分解。由此可见, 鼓入 O₃ 有助于 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜光催化降解 UDMH 废水过程中有毒产物 NDMA 的快速消除。



整个 UDMH 降解过程没有检测到产物 FDMH, 可能原因是: 一方面, 鼓入 O₃ 使 UDMH 转化生成 NDMA 的几率变大, 抑制了 UDMH 向 FDMH 的转化; 另一方面, 鼓入 O₃ 增强了 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜的氧化降解能力, 产物 FDMH 被迅速分解。

4 结论

(1) TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜能够利用可见光降解 UDMH 废水, 可见光照射下反应 180 min 时 UDMH 的降解率达 51.52%, 反应 12 h 时其去除率达 97.23%, 利用可见光降解提高了反应过程中太阳能的利用率。

(2) 增加 UDMH 初始浓度, TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜对 UDMH 的降解率降低, 但 UDMH 的总降解浓度增大; TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜光催化处理 UDMH 废水时的最佳初始 pH 约为 7.2, 可不用对废水的初始 pH 进行调解; 使用添加剂会影响 TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜光催化降解 UDMH 废水的效果, 其中鼓入空气有助于提高 UDMH 的降解率, 而空穴捕获剂、羟基自由基捕获剂和鼓入氮气都不利于 UDMH 的降解。

(3) 可见光和模拟太阳光照射下, TiO₂ NRAs/CdS/Au 复合薄膜都能有效去除水中 UDMH, 同时还能降解 NDMA 和 FDMH, 但模拟太阳光照射下的效果更好, 鼓入 O₃ 有助于 NDMA 和 FDMH 的快速去除。

参考文献:

- [1] 贾瑛, 贺亚南, 梁峰豪, 等. ZnO/Pd 光催化降解偏二甲胍废水[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 554-558.
JIA Ying, HE Ya-nan, LIANG Feng-hao, et al. Photocatalytic degradation of UDMH wastewater with nanoparticles of ZnO/Pd[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 554-558.
- [2] HOU Yan, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, et al. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by ZnFe₂O₄-modified TiO₂ nanotube array electrode under visible light irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(13): 5098-5103.
- [3] GAO Xin, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun, et al. Photodegradation of unsymmetrical dimethylhydrazine by TiO₂ nanorod arrays decorated with CdS nanoparticles under visible light[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11: 496-506.
- [4] GAO Xin, LIU Xiang-xuan, ZHU Zuo-ming, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance of CdS sensitized TiO₂ nanorod arrays decorated with Au nanoparticles as electron sinks[J]. *Scientific Reports*, 2017, 4, 973.
- [5] Zyouf A H, Zaatat N, Saadeddin I, et al. CdS-sensitized TiO₂ in phenazopyridine photo-degradation: catalyst efficiency, stability and feasibility assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1-3): 318-325.
- [6] Tang W Z, Huang C P. Photocatalyzed oxidation pathways of 2,4-dichlorophenol by CdS in basic and acidic aqueous solutions[J]. *Water Research*, 1995, 29(2): 745-756.
- [7] 贾瑛, 李毅, 张秋禹. UV-Fenton 方法处理偏二甲胍废水[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 365-368.
JIA Ying, LI Yi, ZHANG Qiu-yu. Degradation of unsymmetrical dimethyl hydrazine wastewater by UV-Fenton process [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 365-368.
- [8] Torabi A M, Ghiaee R. Decontamination of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water by hydrodynamic cavitation-induced advanced Fenton process [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 23: 257-265.
- [9] PAN Jing-qiang, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, et al. Construction of Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ modified TiO₂ nanotube array nanocomposite electrodes and their photoelectrocatalytic performance in the degradation of 2,4-DCP[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(23): 6025-6034.
- [10] Ryu J, Choi W. Effects of TiO₂ surface modifications on photocatalytic oxidation of arsenite: the role of superoxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(10): 2928-2933.
- [11] JIN Shao-fen, LI Yuan-zhi, XIE Hao, et al. Highly selective photocatalytic and sensing properties of 2D-ordered dome films of nano titania and nano Ag²⁺ doped titania[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(4): 1469-1476.
- [12] XU Bing-bing, CHEN Zhong-lin, FEI Qi, et al. Inhibiting the regeneration of N-nitrosodimethylamine in drinking water by UV photolysis combined with ozonation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 108-114.
- [13] 咸琨, 刘祥萱, 王焯军. 液体推进剂偏二甲胍氧化变质的规律和影响因素[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 39-41.
XIAN Kun, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun. Investigation on characteristics and influencing factors of oxidation process

- of UDMH [J], *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(5): 39-41.
- [14] 徐亚飞. 偏二甲肼与羟基自由基降解反应机理的理论研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- XU Ya-fei. Theoretical study on the degradation mechanism of 1, 1-dimethylhydrazine and hydroxyl radical [D]. Chongqing: Chongqing University, 2008.
- [15] 王晓晨. 偏二甲肼的臭氧紫外光降解研究[D]. 北京: 清华大学, 2008.
- WANG Xiao-chen. Degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine by O₃/UV [D]. Beijing: Tsinghua University, 2008.

Photocatalytic Degradation of UDMH Wastewater by TiO₂ NRAs/CdS/Au Composite Thin Films

GAO Xin¹, ZHU Zuo-ming¹, GAO Ying¹, GENG Kui¹, WANG Qing-bo¹, HAN Jun-jie¹, LIU Xiang-xuan²

(1. Rocket Force Institute, Beijing 100081, China; 2. Missile Engineering College of Rocket Force Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: To reduce the energy consumption and avoid the secondary contaminants caused by the use of additives during unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) wastewater treatment, a kind of TiO₂ nanorod array (NRAs)/CdS/Au thin film photocatalyst with visible light response was prepared. Results show that TiO₂ NRAs/CdS/Au composite film can degrade UDMH using visible light, and when using the simulated sun light as light source. the degrading effect of composite film on UDMH was better than that of composite film on UDMH when using the pure visible light as light source. The degradation rate of UDMH decreases gradually along with the increase of initial concentration of UDMH, but the total degradation concentration increases. The suitable pH for the photocatalytic degradation of UDMH wastewater by TiO₂ NRAs/CdS/Au composite film is about 7.2. Addition of hole-capture scavenger, hydroxyl radical scavenger and pumping nitrogen gas all make the degradation rate of UDMH decrease, while pumping air makes the degradation rate of UDMH increase. The TiO₂ NRAs/CdS/Au composite film can degrade the toxic substances, nitrosyldimethylamine (NDMA) and formaldehyde dimethylhydrazone (FDMH), which are produced during the degradation of UDMH when the irradiation of simulated sunlight and visible light respectively, but the degradation effect of the simulated sunlight is better and pumping ozone can help the rapid removal of NDMA and FDMH.

Key words: unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH); photocatalytic degradation; TiO₂ NRAs/CdS/AuTiO₂; nitrosodimethylamine; formaldehyde dimethylhydrazone

CLC number: TJ55; X5

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018020