

TiO₂@SiO₂ 光催化降解不同染料及其机理研究

曹馨月, 唐晓宁, 马浩, 陈媛媛

(昆明理工大学, 云南 昆明 650500)

摘要: 制备了不同 Ti 负载量的 TiO₂@SiO₂ 复合材料, 通过 SEM、XRD、BET、XPS 和光谱分析手段对 TiO₂@SiO₂ 复合材料的微观形貌、晶体结构、化学组成及光学性质进行分析, 并进行不同染料的光催化降解实验。结果表明复合材料为球形核壳结构的锐钛矿型 TiO₂, 比表面积较大, 光学响应范围蓝移。TiO₂ 与载体 SiO₂ 之间形成 Ti-O-Si 键结构, 有助于光生电子空穴的分离, 促进活性氧的生成, TiO₂ 与 SiO₂ 相界面间产生的缺陷和畸变形成较多的氧空位, 也有助于催化降解。实验对比了甲基橙(MO)和罗丹明 B (RhB) 2 种染料的降解过程, 发现复合材料的吸附作用对染料分子的降解速率和降解途径均有明显的影响, 复合材料表面的负电荷对 RhB 分子的二乙氨基有强烈吸附作用并使该基团首先解离, 促使该溶液发生了特征蓝移效应, 吸附与活性氧协同作用加速了染料分子的降解。通过清除剂实验还证明, 在可见光下 MO 和 RhB 染料溶液降解过程中超氧自由基是最主要的活性物质, 其他种类的活性氧起到了辅助的作用。本研究内容有助于了解不同染料的吸附降解过程, 同时促进光催化技术在污水处理中的应用。

关键词: 光催化降解; Ti-O-Si; 二氧化钛; 活性氧; 吸附

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)08-3001-12

随着我国工业水平的日益发达, 环境问题愈发严重, 特别是纺织工业中大量存在的染料污染物, 对环境造成严重威胁, 进而影响水体生态和人类身体健康^[1-3], 因此控制染料污染物的排放越来越受到人们的重视。光催化剂的出现为解决这一问题提供了可能, 而可见光响应的光催化剂更是研究的重点。利用太阳光将绿色环保的光催化技术应用于环境污染的治理中, 极大地提高了人们对环境污染的治理能力^[4,5]。

各种金属氧化物光催化剂中, TiO₂ 由于其低成本, 无毒, 光催化性质稳定等因素, 成为目前应用最广泛的光催化剂之一^[6-8]。然而 TiO₂ 对可见光的利用率较低, 对有机污染物的吸附能力较差, 且存在颗粒小、易团聚等问题, 导致在实际应用中性能并不出色^[9,10]。为改善这些情况, 比较常用的一种设计方案就是构造复合材料, 选择合适的载体进行改性。SiO₂ 纳米材料因其明确且可控的粒径形态和孔隙结构、化学和热稳定性高, 成为非常适合掺入各种活性颗粒和分子的宿主基质^[11-13], 将 TiO₂ 与 SiO₂ 进行构造复合, 已被证明具有光催化之间的协同作用, 是最近十几年中很受关注的复合材料体系, 人们通过多种方法制备了不同形貌和结构的 TiO₂@SiO₂ 用以降解各种染料^[14-17]。Hu^[18]和 Pakdel^[19]采用不同的方案制备了 TiO₂@SiO₂ 复合催化剂用于光催

化降解甲基橙(MO), 并研究讨论了材料的光催化性能; 其他学者还制备了不同形貌的 TiO₂@SiO₂ 类复合纳米材料降解罗丹明 B(RhB)^[20,21], 这些研究表明: TiO₂@SiO₂ 复合材料可避免 TiO₂ 的晶型从锐钛矿型到金红石型的转变, 提高了 TiO₂ 的稳定性。但是以上的研究都只关注于催化剂本身形貌的调控以及光催化性能的表现, 对降解机理的研究却并不多。虽然研究人员已经发现 TiO₂ 在吸收光能后能够产生电子-空穴对, 随后载流子迁移到材料表面, 并氧化吸附在材料上的反应物, 最后通过一系列的反应使材料产生具有很高的化学活性和强氧化性的活性氧自由基以有效降解有机污染物^[22,23], 但关于 TiO₂@SiO₂ 材料的结构特性对不同有机污染物的光催化机理研究较少, 值得更进一步的探索。

在研究中, 作者通过一种简单便捷的方法制备 TiO₂ 修饰的 SiO₂ 复合材料, 目的在于获得在可见光下具有良好降解效果的 TiO₂@SiO₂ 复合材料。通过对比该材料对不同有机污染物的吸附及光催化降解行为, 探究 TiO₂@SiO₂ 材料对不同电荷性质染料的光催化降解机理。

1 实验

1.1 实验试剂

国药集团化学试剂有限公司所生产的氨水、正硅酸

收稿日期: 2021-08-02

基金项目: 国家重点研发计划重点专项(2017YFC0210303); 昆明理工大学分析测试基金(2020M20192208030)

作者简介: 曹馨月, 女, 1996 年生, 硕士生, 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500, E-mail: 1029767817@qq.com

乙酯; 广东光华科技股份有限公司所生产的无水乙醇; 天津市大茂化学试剂有限公司所生产的钛酸丁酯; 天津市风船化学试剂科技有限公司所生产的异丙醇; 广州新港化工有限公司所生产的甲基橙和罗丹明 B。以上所涉及的化学物质均为分析级试剂, 未经进一步纯化直接使用。

1.2 光催化材料的制备

1.2.1 载体 SiO₂ 的合成

载体 SiO₂ 是使用 Stöber 方法水解正硅酸乙酯得到的, 在三口烧瓶中加入一定量氨水作为催化剂并加入一定比例的水和无水乙醇的混合溶液, 在 35 °C 混合均匀, 得到溶液 A; 将一定量的正硅酸乙酯和无水乙醇的混合液作为 B 液。将 A 液迅速加入 B 液中, 通过剧烈搅拌混合, 待溶液逐渐变白后将转速调低, 继续反应 5 h, 得到的 SiO₂ 的悬浮液。将所得悬浮液用无水乙醇离心洗涤 3 次后在 70 °C 真空干燥箱中进行干燥, 得到纳米 SiO₂。

1.2.2 TiO₂@SiO₂ 复合材料的合成

通过超声处理将 2.4 g SiO₂ 分散在无乙醇溶液中, 在 60 °C 磁力搅拌下分别滴加 1, 2, 3, 5, 7, 9 mL 不同量的钛酸丁酯, 由于钛酸丁酯极易发生水解, 因此添加异丙醇作抑制剂用来减缓反应速率。混合后, 用稀硝酸调节 pH 至 2 左右, 反应 2 h; 随后滴加 1:1 的去离子水和无水乙醇溶液, 继续反应 2 h, 反应结束后, 用无水乙醇离心洗涤数次后置于 80 °C 的真空干燥箱中进行干燥, 再通过 500 °C 高温煅烧 2 h 得到 TiO₂@SiO₂ 纳米复合材料。以上样品的理论钛摩尔量分别为 3、6、9、15、21、27 mmol, 分别标记为 TS-1, TS-2, TS-3, TS-5, TS-7, TS-9。光催化剂的制备过程如图 1 所示。

1.3 复合材料的测试与表征

选用 SU8010 型高分辨场发射扫描电镜 (SEM) 观

察材料的表面形貌, 通过与 Model 550i 型电制冷能谱仪 (EDS) 配合使用, 对材料某一区域内各个成分的种类和含量进行初步分析。选用荷兰帕纳科有限公司生产的 X 射线衍射仪 (XRD, X/pert-3 型), 采用 Cu 的 K α 辐射源在 2 θ 为 10°~80° 范围内对材料晶型进行表征分析, 使用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析材料表面元素的化合态, 利用 JW-BK22 比表面积及孔径分析仪 (BET) 分析材料负载前后比表面积及孔径的变化情况, 使用 720-ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 对元素含量进行定量分析, 通过激光粒度分析仪确定颗粒的大小, 利用紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 及光致发光光谱 (PL) 对样品的光学性质进行分析。选用 A300-10/12 电子顺磁共振仪 (EPR) 用于检测材料产生的活性氧种类, 并进行分析。使用 LTQ-Orbitrap XL 组合式高分辨液相色谱-质谱联用仪 (LC-MS) 对不同光照时间下染料溶液内有机物进行检测, 并分析在光催化降解过程中染料有机物化学组分的变化。

1.4 光催化降解实验

为考察 TiO₂@SiO₂ 复合材料对不同染料的光催化降解效果, 本实验采用 2 种典型的有机染料, 分别是甲基橙 (Methyl Orange, MO)、罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 用来模拟废水污染物, 具体实验过程如下: 将 0.1 g 复合光催化材料加入到 100 mL 含 20 mg/L 染料的水溶液中, 超声分散 10 min, 在超声结束后将悬浮液置于黑暗中以一定转速搅拌混合 1 h 从而达到吸附-脱附平衡, 黑暗处理结束后, 取一定量的染料原液, 测量其最大吸光度的值 A₀ 及最大吸光度所对应的波长, MO 和 RhB 分别在 464、554 nm 波长处取最大吸光度值。为了避免染

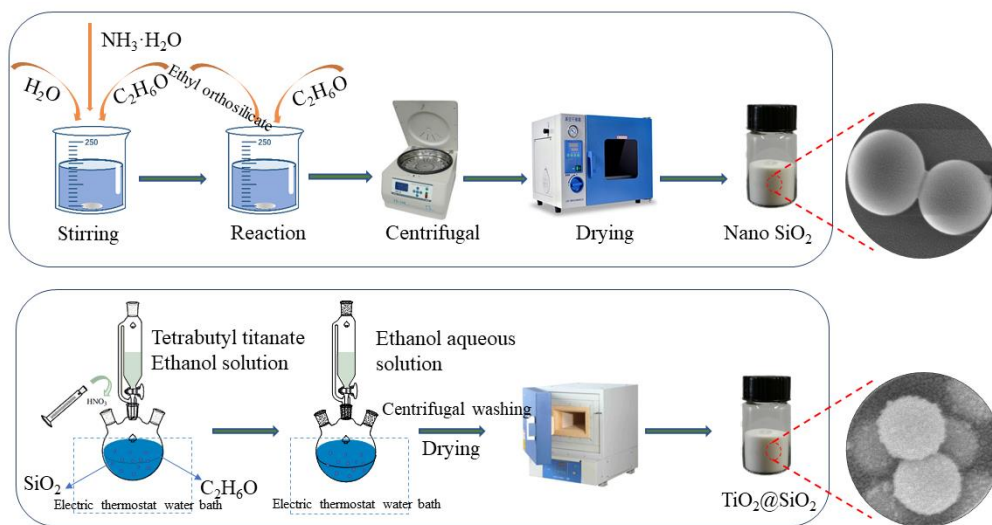


图 1 TiO₂@SiO₂ 复合材料合成过程示意图

Fig.1 Schematic of the experimental procedure for TiO₂@SiO₂ composite materials

料溶液的蒸发, 采用恒温控制的水浴, 使光照射的悬浮液始终保持在 20 °C。随后分别使用 500 W 的高压汞灯和高压氙灯作为紫外光及可见光的光源, 对悬浮液进行照射, 并且每隔一定时间进行一次取样, 进行离心处理, 并用注射过滤器进行过滤, 以去除悬浮液中光催化剂粉体。用紫外-可见分光光度计检测上清液, 记录对应波长下吸光度值为 A_t, 通过如下公式计算染料溶液的降解率 η:

$$\eta = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为降解率, A₀ 为初始染料溶液的吸光度, A_t 为 t 时刻悬浮液的吸光度。

此外为研究活性氧在光催化过程中的作用, 在上述相同条件下进行光催化活性实验, 使用苯醌、碘化钾、异丙醇分别作为超氧自由基 (O₂⁻)、空穴 (h⁺)、羟基自由基 (OH[·]) 的清除剂。将清除剂与染料水溶液一同加入到反应器中, 其余具体步骤同上。

2 结果与分析

2.1 复合材料微观形貌表征

对材料进行了 SEM 表征, 为对比纯 SiO₂ 与负载 TiO₂ 后的材料的形貌变化, 图 2a~2d 分别代表纯纳米 SiO₂ 及复合材料 TS-1、TS-3、TS-5 的 SEM 形貌。纯 SiO₂ 为外表光滑且富含羟基的大小均匀球体, 使 TiO₂ 在 SiO₂ 表面原位水解得到包覆型 TiO₂@SiO₂ 复合材料。负载后的 SiO₂ 样品表面被更微小的 TiO₂ 粒子包裹, 表面虽然变得粗糙但是依旧为球形。通常, 粗糙度的增加使材料产生较多的孔隙, 这不仅可提高光的捕获能力, 还可增加染料与催化剂表面接触面积, 进而提高光催化去除效率。对比不同添加量的样品可以看到随着 TiO₂ 添加量的增多, 逐渐将 SiO₂ 球形包裹完全, 其中 TS-3 的 TiO₂ 基本将 SiO₂ 球形包裹完整, 而继续增加 TiO₂ 添加量使得 SiO₂ 球体的包裹厚度逐渐增加。同时, 为研究材料的化学组成及分布, 使用 EDS 对材料进行检测, 如图 2e 和

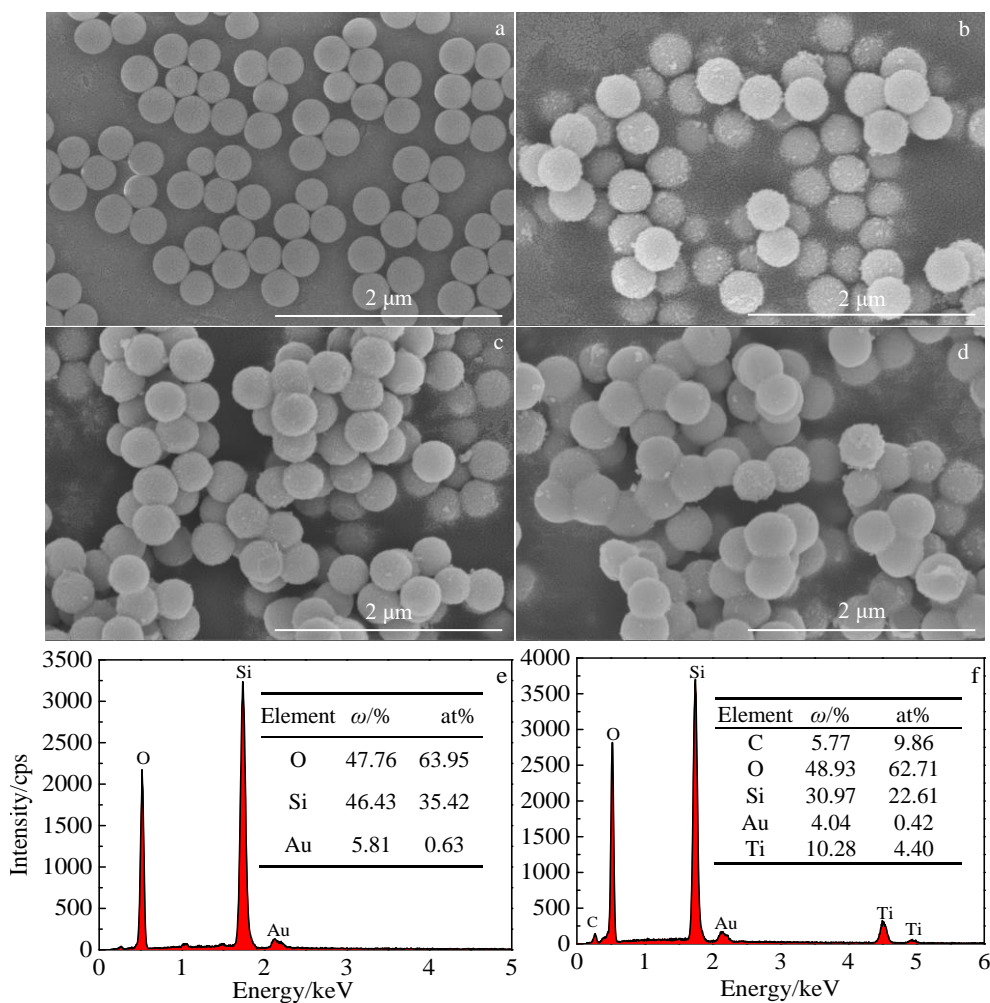


图 2 不同 TiO₂ 添加量试样的 SEM 形貌及 EDS 分析

Fig.2 SEM morphologies of SiO₂ (a) and the samples with different amounts of TiO₂ added: (b) TS-1, (c) TS-3, (d) TS-5; EDS analysis results of SiO₂ (e) and TS-3 (f)

2f 所示。以 TS-3 为例能谱元素图显示仅存在钛元素、硅元素及氧元素，没有其他元素的存在（金、碳元素为测试过程中带入的杂质），证明了材料的纯度，同时说明 TiO₂ 成功负载在 SiO₂ 表面上。

通过粒径检测的图 3 表明，纯 SiO₂ 的粒径在 300 nm 左右，而负载 TiO₂ 后的复合材料粒径略有增加，复合材料的粒径大于纯 SiO₂ 的粒径，这进一步说明 TiO₂ 被成功负载在球形纳米 SiO₂ 的表面。

比表面积是光催化材料必须研究的一项基本性质，因为它与催化活性位点及吸附位点密切相关。图 4a 和 4b 为纯 SiO₂ 及 TS-3 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线，表 1 总结了不同样品的具体比表面积及 BJH 吸附平均孔径。根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 分类，纯 SiO₂ 及 TS-3 的吸附等温曲线为 IV 型曲线，并伴随着 H3 型滞后环，说明在 2 种材料中都存在介孔结构^[24]。通过孔径分布图可以看出，样品的孔径主要集中在 2~7 nm 范围内，包括大部分介孔和一小部分微孔结构，这一情况与作者通过扫描电镜所观察到的结果一致，纯 SiO₂ 表面较为光滑，在添加 TiO₂ 后，大量的 TiO₂ 晶粒堆叠在 SiO₂ 表面，使复合材料的表面粗糙度增加，产生堆叠的孔隙。通过表中具体的数值可知 TS-3 具有更大的比表面积，说明所得的复合材料具有更加高效的吸附能力。较大的比表面积可增加光催化反应中心个数，促进光电转化过程，可使材料产生更多的具有强氧化性

的活性氧自由基，同时高比表面积与适当的孔结构可增加材料对污染物的吸附效果，进而增加材料与污染物的接触面积，提高光催化降解的性能。

2.2 化学结构分析

为了探究复合材料的结晶程度和晶型，对材料进行 XRD 分析，图 5a 为 10° < 2θ < 80° 不同 TiO₂ 摩尔添加量下复合材料的 XRD 图谱。通过图谱中可以看出 SiO₂ 仅在 15°~30° 处出现 1 个明显的包峰，说明 SiO₂ 为无定形结构。从复合材料的谱图中可以看出，随着 TiO₂ 添加量的逐渐上升显示出越来越强烈的衍射峰，分别在 25.4°、38.2°、48.1°、55.1°、63.2° 处出峰。与标准谱图 (JCPDS 21-1272) 对比，判断这些较尖锐的衍射峰是锐钛矿相 TiO₂，且分

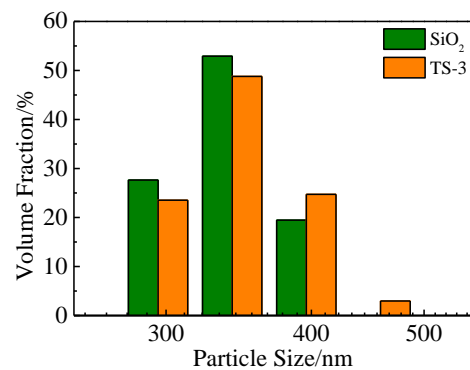


图 3 SiO₂ 和 TS-3 的粒度分布

Fig.3 Particle size distribution of SiO₂ and TS-3

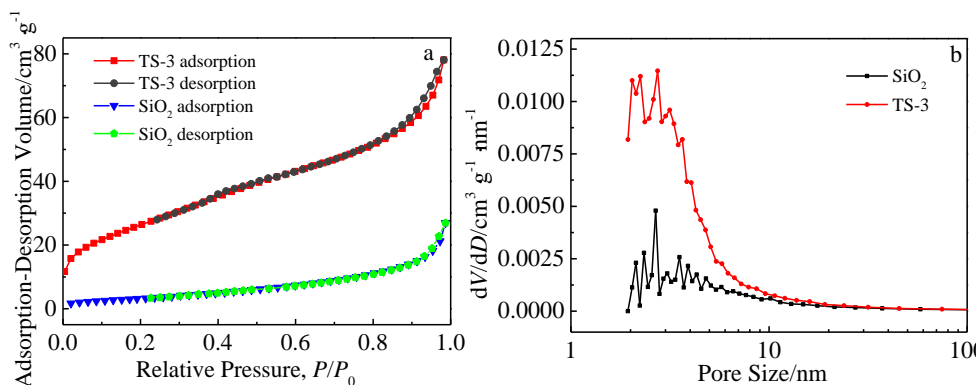


图 4 SiO₂ 与 TS-3 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布图 (BJH 模型)

Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherm curves (a) and pore size distribution (BJH model) (b) of SiO₂ and TS-3

表 1 SiO₂, TiO₂ 和 TS-3 的比表面积和 BJH 吸附平均孔径

Table 1 Specific surface area (S_{BET}) and BJH adsorption average pore size of SiO₂, TiO₂ and TS-3 samples

Sample	S _{BET} /m ² g ⁻¹	BJH pore size/nm
SiO ₂	13	12.9
TiO ₂	23	23.4
TS-3	68	5.6

别对应于锐钛矿相的 (101)、(112)、(200)、(211) 和 (204) 晶面。TiO₂ 衍射峰尖锐而强烈，说明它们具有较高的结晶度。不同 TiO₂ 摩尔添加量复合材料的出峰位置与锐钛矿相 TiO₂ 标准谱图保持一致，没有发现其他晶型对应的衍射峰及杂质峰，证实了产品的高纯度，同时证明 TiO₂ 成功负载在载体 SiO₂ 上，与上述的结果相对应。

为进一步确定复合材料的元素组成及化学键合作用，对材料进行 XPS 分析。图 5b 为复合材料的 XPS 全

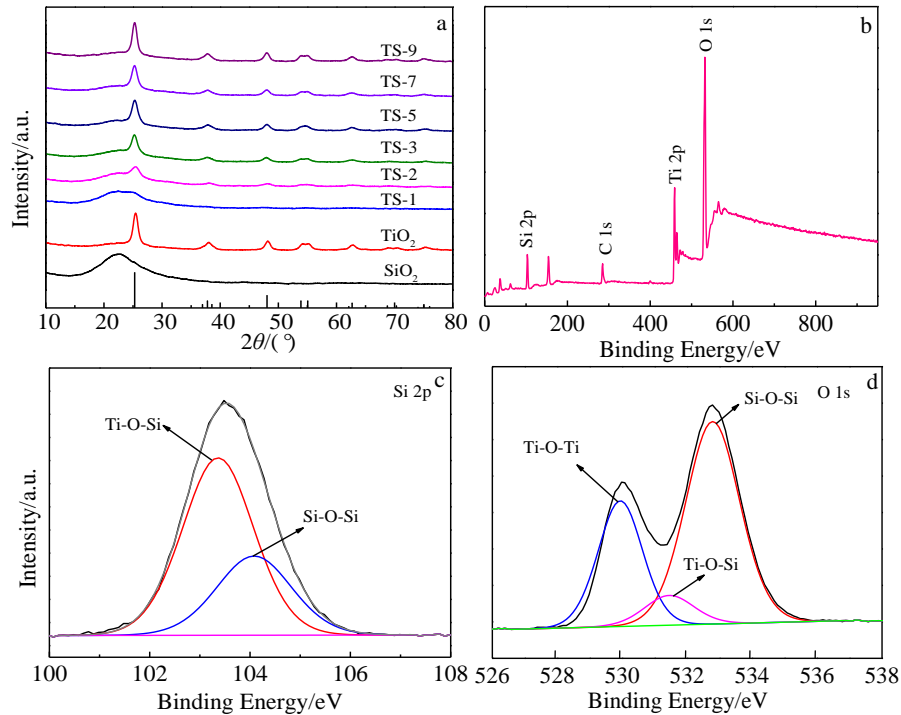


图 5 不同 TiO_2 摩尔添加量复合材料和纯 SiO_2 、纯 TiO_2 的广角 XRD 图谱; TS-3 全谱图; TS-3 中 Si 元素高分辨率窄谱图; TS-3 中 O 元素高分辨率窄谱图

Fig.5 Wide-angle XRD patterns of composites with different molar additions of TiO_2 and pure SiO_2 and pure TiO_2 (a), TS-3 full spectrum (b), high resolution narrow spectrum of Si element (c) and O element (d) in TS-3

谱图, 图中检测到的 Si 2p、C 1s、Ti 2p、O 1s 轨道分别对应于结合能为 103.4、284.8、458.0 和 531.9 eV 处的峰, 验证了 Si、C、Ti、O 元素的存在, 其中 C 为制样过程引入的杂质。图 5c 显示了 Si 2p 的元素窄谱图, 由于 Ti 原子的加入 O 原子在 Ti 和 Si 原子间移动, 使电子密度发生偏移, 导致 Si 原子的结合能发生变化。在 103.4 eV 处所对应的峰为 Ti-O-Si 键, 而 104.2 eV 处的峰相较于 103.4 eV 增加部分结合能, 可归因于 Si-O-Si 键。对于图 5d 的 O 1s 窄谱图可分为 3 个峰, 位于 532.9、531.6 和 529.6 eV 可以分别分配给 Si-O-Si 键、Ti-O-Si 键以及 Ti-O-Ti 键, 再次证明了 Ti-O-Si 键的形成。

采用紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis DRS) 和光致发光光谱 (PL) 对材料的光响应性质及带隙能量进行分析, 结果如图 6 所示, 所有样品均在紫外光区域有很强的吸收, 吸收边缘在 400 nm 左右。与纯 TiO_2 相比所有负载后样品的禁带吸收边都发生了蓝移, 并且蓝移的大小随着 TiO_2 负载量的增多而减小, 对于样品的光学带隙是通过 $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系图做切线到线性区域为零得到的, 所有负载样品的禁带宽度也都发生改变, 其也随着 TiO_2 的负载量增加而减小。XRD 数据依据 Scherrer 公式计算得到复合材料的晶粒尺寸在 7 nm 以上, 而对于锐

钛矿型 TiO_2 粒子的波尔半径为 3 nm, 因此蓝移现象不能归因于量子尺寸效应。负载的 TiO_2 颗粒通过 Ti-O-Si 键与 SiO_2 相连接, 导致复合材料的禁带宽度不同于纯 TiO_2 , 具体来说, 蓝移程度与 Ti 添加量一致, 在 Ti 添加量较少时未能将 SiO_2 完全包裹, 在材料表面暴露出较多的 Ti-O-Si 键, 随着 Ti 添加量的增多, SiO_2 被包裹完全 (从 SEM、XRD 中均可看出), 显示出与纯 TiO_2 相似的性质。由此推断这些样品的吸收边缘的蓝移与 TiO_2 的无定型部分相关。同时, 由于 Burstein-Moss 效应, TiO_2 与 SiO_2 的复合增加了载流子密度, 且费米能级接近导带以及电荷载流子传输的减少, 也导致蓝移效应。PL 光谱可显示出光触媒材料中光生载流子的传输以及电子 (e^-) 和空穴 (h^+) 的分离效率。在图 6c 中可以看出, 与纯 TiO_2 相比, 改性后的复合材料其 PL 光谱的强度均弱于纯 TiO_2 光谱, 并且随着 Ti 添加量的增多, PL 光谱的强度逐渐变弱。由此意味着, 改性后的复合材料使光生电子 (e^-) 和空穴 (h^+) 的分离效率提高, 同时抑制了光生电子 (e^-) 和空穴 (h^+) 的重组, 促进活性氧 (ROS) 的产生, 进而提高了复合材料光催化降解有机污染物的活性。

2.3 光催化性能

复合材料中 TiO_2 作为主要的光催化剂, 其负载量影

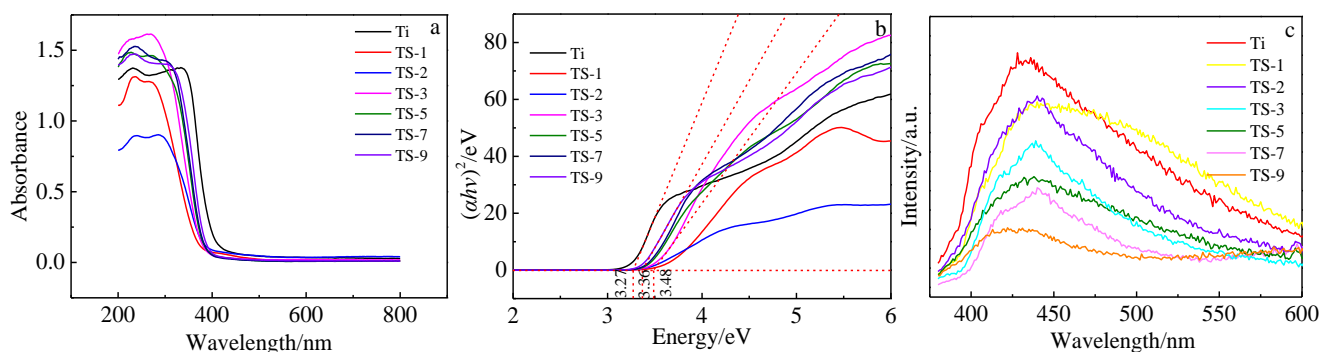


图 6 TiO₂ 和不同钛添加量样品的 UV-vis 漫反射光谱图；光催化剂的光学带隙图；所有样品的 PL 光谱图

Fig.6 UV-vis diffuse reflectance spectra of TiO₂ and different titanium addition samples (a), optical band gap of photocatalyst (b), and PL spectra of all samples (c)

响着复合材料的光催化性能。通过电感耦合等离子体光谱(ICP)测定确定复合材料中 TiO₂ 的负载量与实际 Ti 元素添加量之间的关系如表 2 所示, 所得样品 TiO₂ 负载率均在 70% 以上, 由此进一步说明 TiO₂ 被成功负载在 SiO₂ 表面且 TiO₂ 在负载过程中损失较小。

通过在紫外光和可见光照射下光催化降解染料的不同情况来评估 TiO₂@SiO₂ 复合材料的光催化性能, 具体操作步骤为 1.4 所述。在开始光照前, 首先在黑暗中搅拌 60 min 使染料与复合材料之间达到吸附-脱附平衡。图 7a~7d 分别显示了在紫外光和可见光条件下不同钛含量样品降解 MO 染料与 RhB 染料的光催化降解效果趋势图, 并与模拟太阳光下染料的自然降解(染料溶液中未加入光催化剂)及实验室合成的锐钛矿型纯 TiO₂ 进行比较。在染料溶液中并未加入光催化剂时, 在紫外和可见光照射下染料溶液的自然降解率均不超过 10%, 说明染料溶液的自身基本不存在光降解。在染料溶液中加入光催化材料后, 2 种染料的降解表现有明显区别, 分别描述如下。MO 染料的降解与 TiO₂ 的添加量有明显关联, 随着 Ti 元素负载量的提高, 不同光照条件下 MO 的降解速率均有所提升, 负载量达到 TS-3 之后, 降解效果

基本趋于一致, 最终与纯 TiO₂ 的催化表现相当。因此可以推断 MO 的降解只与 TiO₂ 的光催化作用有关, 在催化剂的作用下, 光照激发产生的 ROS 扩散到溶液当中, 与 MO 染料分子接触并发生降解反应。ROS 的产生量, 也就是 TiO₂ 的表面负载与包裹状态, 是 MO 降解速率的关键因素。相比之下, RhB 的降解就要复杂一些, 在暗处理阶段, RhB 存在明显的吸附变化, 随着 Ti 含量的增加, 染料吸附量降低, 说明 SiO₂ 表面对 RhB 有较好的吸附能力, 当有效吸附面积减少后, 吸附效果下降。RhB 的光催化降解过程也体现出了吸附作用的存在, 降解速率随着 Ti 含量的提高先上升后下降, 在 TS-3 材料作用时达到最佳效果, 推断其降解机制为光催化降解与吸附的协同作用。复合材料为 TiO₂ 包裹的 SiO₂ 球体, 一方面使得材料的比表面积增大, 暴露出更多的活性位点, 更重要的是材料中 Ti-O-Si 的存在促进了光催化效果的提升, 由于 TiO₂ 的晶体是在无定形 SiO₂ 表面生长而成, 2 种完全不同的结构通过 O 元素连接, 势必会造成 TiO₂ 晶体的畸变和缺陷, 在晶体表面造成大量的氧空位, 这些氧空位的存在会促进 ROS 的产生^[23], 也会加快吸附染料分子的降解。当 Ti 的负载量进一步提高之后, Ti-O-Si 的结构被包裹在 TiO₂ 晶体内部, SiO₂ 表面也在减少, RhB 的催化降解速率逐步降低, 最终趋近于纯 TiO₂。比较不同光照条件还可以看出, 紫外光条件下 MO 溶液在 70 min 下降解率达到 99%, 可见光条件下 12 h 降解率仅为 38%, 而 RhB 溶液在紫外光源下 60 min 降解率为 99%, 可见光源下 12 h 降解率为 86%, 说明复合材料对可见光的利用率还不够理想, 材料的吸附作用对于染料的降解速率提升有明显的帮助。

表 2 Ti 理论添加量与实际负载量的 ICP 结果

Table 2 ICP results of theoretical addition amount and actual loading amount of Ti

Sample	Ti ⁴⁺ theoretical addition/mg g ⁻¹	Ti ⁴⁺ actual loading/mg g ⁻¹	Load factor/%
TS-1	54.5	38.2	70.1
TS-2	100.0	85.1	85.1
TS-3	138.5	130.0	93.9
TS-5	200.0	193.2	96.6
TS-7	247.1	241.6	97.8
TS-9	284.2	278.7	98.1

3 光催化降解不同染料的机理探究

3.1 光催化降解途径推导

探究染料分子的降解机理, 有必要分析其降解过程

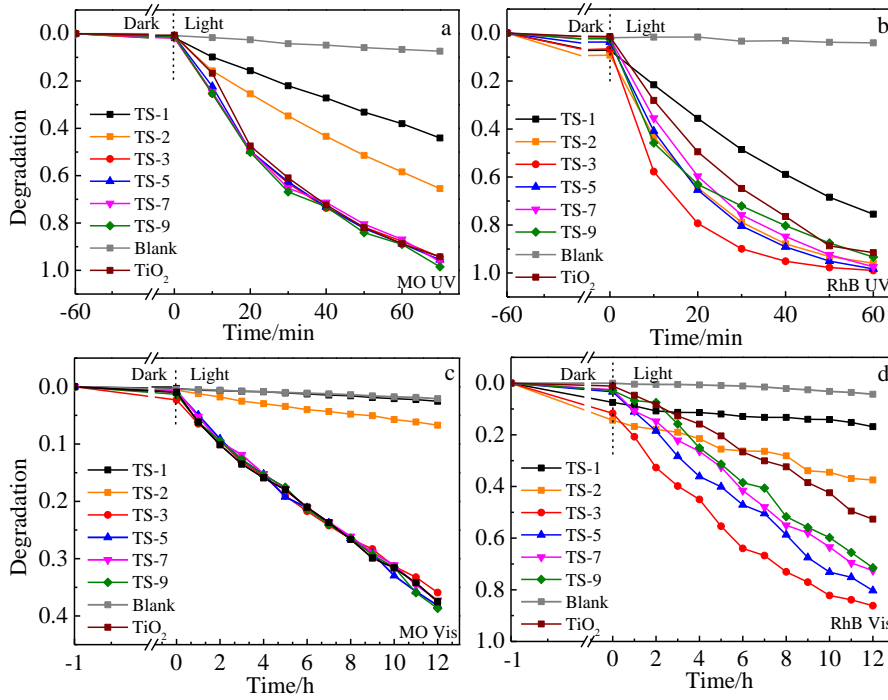


图 7 不同 TiO₂ 摩尔添加量的复合材料对不同染料在紫外和可见光下的光催化降解效果趋势图 (UV MO, UV RhB, Vis MO 和 Vis RhB)

Fig.7 Trend of photocatalytic degradation of different dyes by composite materials with different TiO₂ molar contents under ultraviolet and visible light: (a) UV MO, (b) UV RhB, (c) Vis MO, and (d) Vis RhB

的路径。通过紫外-可见分光光度计进行降解速率测定的过程中,发现 MO 在不同催化材料中的吸收光谱曲线出峰位置基本一致,而 RhB 在不同催化材料中却有明显的区别。如图 8 所示,在纯 TiO₂ 材料催化过程中, RhB 染料溶液的吸收峰位置基本保持在 554 nm,没有发生明显变化,在 TS-3 复合材料体系中,随着降解过程的进行,溶液的吸收峰位置不断向高频方向偏移,这种特征蓝移效应说明染料分子的降解途径有较大差异。在 MO 染料溶液降解过程中未发生吸收峰偏移说明染料分子的发色团在降解过程中持续受到氧化攻击并产生降解反应,这个过程通过 MO 染料溶液降解过程中的液质分析 (LC-MS)可以证明。图 9 质谱图中仅检测到 m/z 为 306、

292 以及 278 的峰,其中 m/z 为 306 的峰是 MO 分子溶于水后失去 Na⁺的母体分子,随后二甲氨基的 N-C 键断裂,从而使甲基被质子取代生成 m/z 为 292 和 278 的中间产物^[25]。所形成的中间产物继续被 ROS 氧化,使发色偶氮 (-N=N-) 基团裂解,产生新的中间产物,这些中间产物由于变化波动较大、存在时间短而难以进行有效检测。在 ROS 的连续氧化作用下,继续转化为低分子量中间产物,直至降解为 CO₂, H₂O, SO₄²⁻, NO₃⁻等无机化合物,由此提出 MO 分子降解途径,如图 10 所示。

RhB 在纯 TiO₂ 体系中的降解过程与 MO 类似,也是溶液中的 ROS 对发色团进行了有效的直接攻击进而发生降解,但是在复合材料体系中发生了特征蓝移效应,

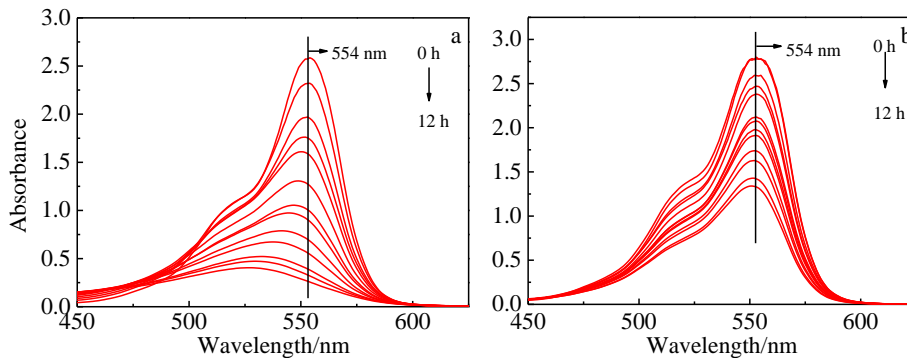


图 8 TS-3 和 TiO₂ 的 RhB 光谱图

Fig.8 RhB spectra TS-3 (a) and TiO₂ (b)

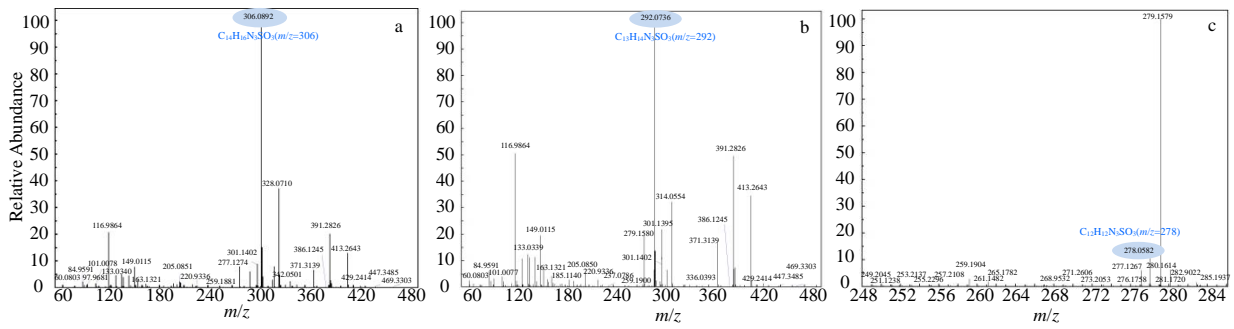


图 9 可见光下甲基橙 (MO) 溶液质谱图

Fig.9 Mass spectrogram of methyl orange (MO) solution under visible light: (a) $m/z=306$, (b) $m/z=292$, and (c) $m/z=278$

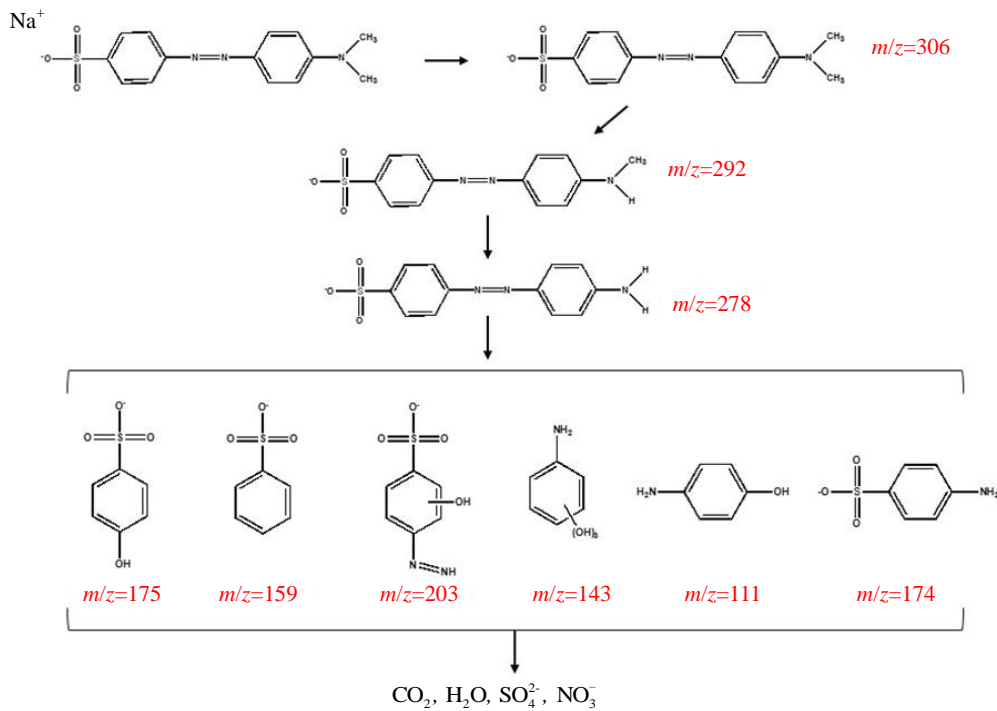


图 10 甲基橙 (MO) 分子光催化降解途径

Fig.10 Photocatalytic degradation of methyl orange (MO) molecules

在此以 TS-3 的光谱图的图 8 为例。推测为 SiO_2 表面的吸附作用使染料分子的二乙氨基优先受到氧化攻击，因此对该体系的降解过程也进行了液质分析，其结果如图 11 所示。质荷比 (m/z) 为 443 处的峰是 RhB 溶于水后失去 Cl^- 后的母体分子，随后 RhB 逐渐脱除乙基形成中间体^[26]，它们的 m/z 分别为 415, 387, 359 以及 331。这些中间体因脱除乙基而产生具有孤对电子的 $-\text{NH}_2$ ，形成助色团连接到分子的电子共轭体系，增强了生色团的生色能力，使其吸收峰向高频移动。然后这些中间体受 ROS 的影响进一步降解为有机酸或醇，最后降解为 H_2O , CO_2 , NO_3^- 等。根据 LC-MS 测定 RhB 分子降解过程中的中间产物，并根据以上的综合分析推测出 RhB 染料的降解途径，如图 12 所示。

3.2 光催化降解机理

在光催化过程中超氧自由基 (O_2^-)、羟基自由基 (OH) 以及空穴 (h^+) 等都被认为是光催化降解污染物的 ROS 物种。然而，在不同的光催化体系中，具体是哪一种 ROS 物质在光催化反应中起主要作用还不明确。为证实活性物质在光催化降解过程中的参与，在催化剂体系中加入不同种类的 ROS 清除剂进行对照实验。作者选用碘化钾、1,4-苯醌和异丙醇分别作为 h^+ 、 O_2^- 和 OH 的清除剂，以探讨这 3 种活性物质对有机染料光催化降解的影响。从图 13 中可以看出，与不添加清除剂的样品相比，添加异丙醇去除 OH 后，降解效率变化最小，由此说明 OH 在 MO 和 RhB 体系中不是关键性活性物质。对于加入碘化钾清除 h^+ 的样品来说对于光降解起到一定

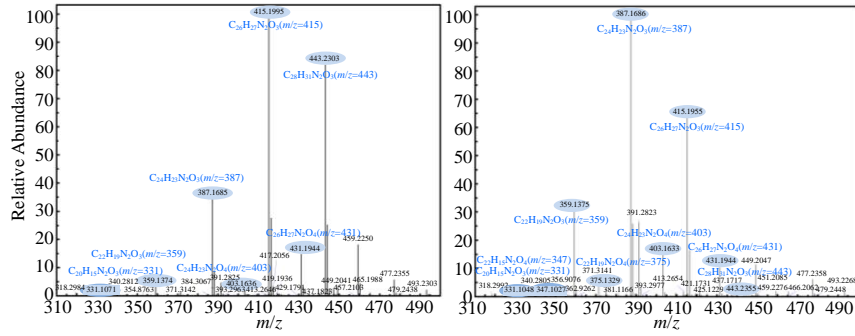


图 11 可见光下不同降解时间罗丹明 B 溶液质谱图

Fig.11 Mass spectrom of RhB solution for different degradation times under visible light

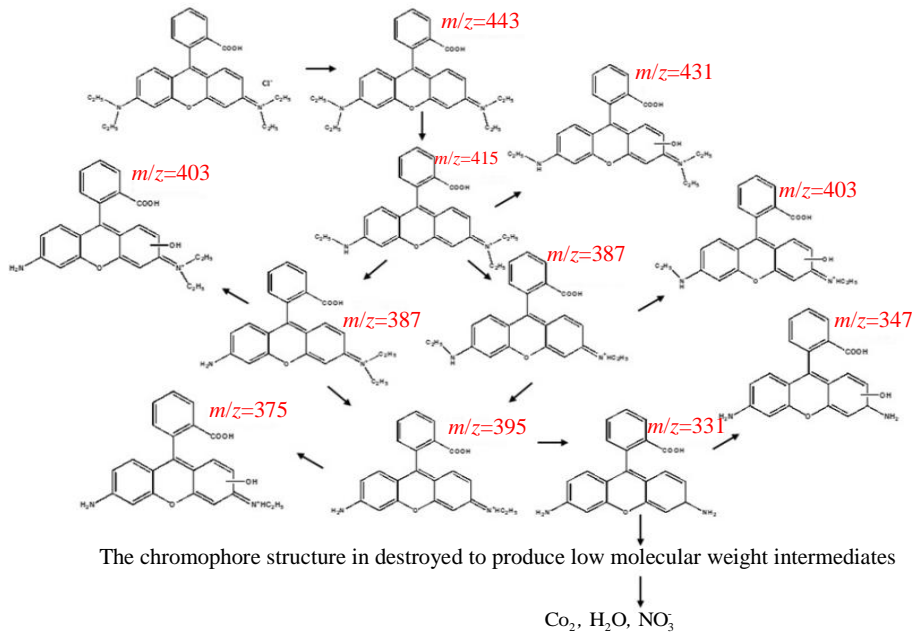


图 12 RhB 分子光催化降解途径

Fig.12 Photocatalytic degradation of RhB molecules

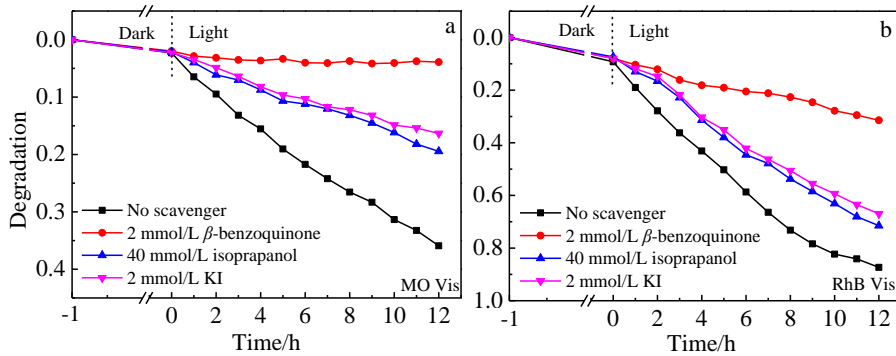


图 13 TS-3 纳米材料在不同清除剂下可见光降解效果趋势图

Fig.13 Trend of visible light degradation effect of TS-3 nanomaterials under different scavengers: (a) MO and (b) RhB

程度的抑制作用，其效果也并不显著，与 OH 非常相似。根据 ROS 的生产机理，OH 的生产主要来自于 h⁺对于溶液中 H₂O 分子的激发，所以屏蔽 OH 和 h⁺所产生的效

果非常接近。对于加入 1,4 苯醌清除 O₂⁻的样品，屏蔽效果非常显著，抑制了光催化降解的作用。由此可见在 MO 和 RhB 降解过程中起主要作用的是 O₂⁻，而 h⁺和 OH

的作用次之。

为进一步探究复合材料对染料溶液的光催化降解机制及光催化反应中自由基的产生过程，采用电子自旋共振光谱法 (EPR) 对 TS-3 复合材料进行检测，选择 TEMPO 和 DMPO 作为捕获剂。检测结果如图 14 所示，在黑暗环境中仅观察到 h^+ 的峰，并未检测到 O_2^- 和 OH 的峰，说明黑暗环境中，不会产生光催化激发的 ROS， h^+ 的峰应当来自于材料表面缺陷造成的氧空位。在开始光照 5 min 后，分别在图 14a、14b 中观察到 DMPO- O_2^- 以及 DMPO- OH 明显的 1:2:2:1 的特征峰，14c 中的 h^+ 依旧存在，但是峰值有所降低，原因是大量 h^+ 受光照能量的激发，进而生成 OH 导致剩余的减少^[27]。通过 EPR 检测说明复合材料在光照下可产生多种活性自由基，这些 ROS 自由基是促进光催化降解有机染料的主要作用物。

通过对比钛负载量不同的复合材料对 2 种染料的吸附情况可看出，复合材料对 RhB 有一定吸附能力，而对于 MO 基本不存在吸附效果，在实验过程中发现材料对 RhB 产生吸附作用时使粉体材料表面发生颜色变化，由白色变为粉红色，随着光催化降解过程的进行，粉体颜色也逐渐变浅，最后重新变回白色。关于复合材料对不同染料吸附能力的差异，可归因于染料分子与复合材料表面电荷性质之间的关联。MO 为阴离子染料，而 RhB 其分子结构中既有带正电荷的二乙氨基基团又有来源于羧基电离的负电荷，因此为两性染料^[12]。纳米 SiO_2 表面

富含硅羟基，因其在水溶液中易于去质子化而显示出负电位，因此对于溶液中带有正电荷基团的分子具有良好的吸附作用；纯 TiO_2 表面电位趋于中性，则不具备这样的吸附效果。复合催化材料表面 SiO_2 通过 Ti-O-Si 键负载了部分 TiO_2 晶体，由于两固相晶型结构不同，其界面必然存在缺陷和畸变，使得表面羟基基团更加丰富，负电位更高^[28-30]，此推论通过材料表面的 Zeta 电位检测进行了验证，如表 3 所示。光催化剂对染料的吸附是光催化反应中的一个重要过程，可以引发不同的降解途径，包括染料被吸附至材料表面发生降解和 ROS 扩散至溶液发生降解。MO 为阴离子染料，与复合材料表面电荷的极性相同，因此吸附效果很差，染料分子在溶液中受到 ROS 的氧化作用，首先脱除甲基，随后主要为偶氮结构的断裂，继而逐渐降解为无机小分子。MO 染料主要依靠 TiO_2 产生 ROS 扩散到溶液中对有机物进行氧化降解，其光催化效率较低。RhB 分子通过带有正电荷的二乙氨基吸附在 $TiO_2@SiO_2$ 材料表面，使得二乙氨基更易受到材料表面空穴和 ROS 的攻击作用而发生连续脱乙基反应，形成染料分子的特征蓝移效应，加快了 RhB 分子的降解速率。在吸附效果与 ROS 的协同作用下，RhB 分子在材料表面和溶液体系中同时进行降解反应，其反应速率明显快于 MO 分子。通过以上分析，提出了 $TiO_2@SiO_2$ 材料在光照下降解染料的可能机理，如图 15 所示。光催化材料在受到光照时，电子和空穴发生分离并与材料表面的 O_2 、 H_2O 等反应生成具有高活性的 O_2^-

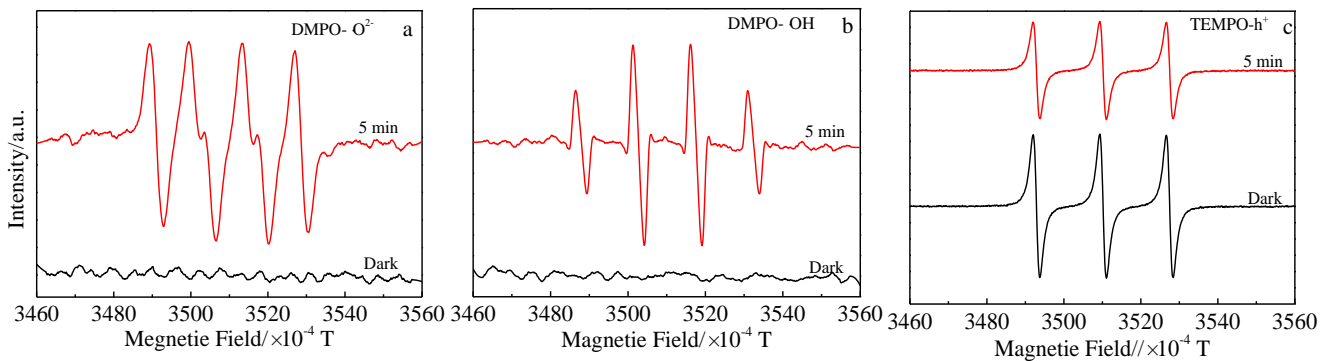


图 14 DMPO- O_2^- , DMPO- OH 和 TEMPO- h^+ 的 EPR 光谱

Fig.14 EPR spectra of DMPO- O_2^- (a), DMPO- OH (b) and TEMPO- h^+ (c)

表 3 样品的 Zeta 电位

Table 3 Zeta potential of the samples

Sample	Temperature/ $^{\circ}C$	Electricity level/mV
SiO_2	25	-35
TiO_2	25	8
TS-3	25	-42

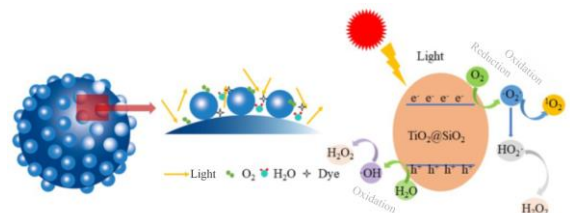


图 15 光催化机理图

Fig.15 Photocatalytic mechanism diagram

及 OH 等多种 ROS 物种, 在吸附和 ROS 氧化的共同作用下, 染料分子在催化材料表面和溶液体系中持续受到攻击, 不断发生降解反应, 最终形成无机小分子, 完成降解过程。

4 结 论

1) Ti 元素负载量与材料的表面形貌及光催化效果有较大关联。材料的光学响应范围蓝移, 比表面积增大, 形成了 Ti-O-Si 键降低电子空穴的复合速率, 促进了 ROS 的产生, 表面缺陷的存在也在一定程度上提高了光催化的效率。

2) 通过对 MO 和 RhB 染料分子降解行为的分析可以得到, 在催化降解过程中起到重要作用的 ROS 物种是 O₂⁻, 对染料分子具有较好的吸附作用时可以明显提升催化降解的速率。

3) 材料的吸附作用主要源于材料表面的电位表现, 复合材料的表面缺陷使得表面电位更负, 有利于带正电荷官能团分子的吸附, 吸附与 ROS 的协同作用促进了 RhB 分子的加速降解。同时, 吸附作用还使 RhB 溶液产生了特征蓝移效应, 影响了 RhB 分子的降解途径。

参考文献 References

- [1] Rasheed Tahir, Bilal Muhammad, Iqbal Hafiz M N *et al.* *Water, Air, & Soil Pollution*[J], 2017, 228(8): 53
- [2] Miranda-García N, Suárez S, Sánchez B *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2011, 103(3): 294
- [3] Verma Manisha, Haritash A K. *Environmental Technology & Innovation*[J], 2020, 20: 101 072
- [4] Yu Linhui, Zhang Xiaoyun, Li Guowei *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 187: 301
- [5] Libera Joseph A, Elam Jeffrey W, Sather Norman F *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2010, 22(2): 409
- [6] Schneider Jenny, Matsuoka Masaya, Takeuchi Masato *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2014, 114(19): 9919
- [7] Zhao Xuesong, Zhang Guan, Zhang Zhenghua. *Environment International*[J], 2020, 136: 105 453
- [8] Zhang Yaojun, Wu Yanpei, Wang Zhenhua *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2009, 38(9): 1514
- [9] Tong Hui, Enomoto Naoya, Inada Miki *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2014, 130(1): 329
- [10] Kang Chuanhong, Jing Liqiang, Guo Tong *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2009, 113(3): 1006
- [11] Huang Langhuan, Wang Houjin, Liu Yingliang *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2011, 40 (11): 1901
- [12] Wang Jie, Sun Sijia, Ding Hao *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 493: 146
- [13] Dong Chencheng, Ji Jiahui, Yang Zhe *et al.* *Chinese Chemical Letters*[J], 2019, 30(4): 853
- [14] Xu Ruibing, Su Minhua, Liu Yonghui *et al.* *Journal of Cleaner Production*[J], 2020, 242: 118 366
- [15] Hu Jinlin, Qian Haisheng, Li Jiajia *et al.* *Particle & Particle Systems Characterization*[J], 2013, 30(4): 306
- [16] Xing Mingyang, Qi Dianyu, Zhang Jinlong *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 2012, 294: 37
- [17] Dong Rulin, Na Chi, Zhang Hanping *et al.* *Materials & Design* [J], 2016, 89(5): 830
- [18] Hu Shaozheng, Li Fayun, Fan Zhiping. *Bulletin of the Korean Chemical Society*[J], 2012, 33(6): 1895
- [19] Pakdel Esfandiar, Daoud Walid A, Seyedin Shayan *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2018, 552: 130
- [20] Chen Feng, Zhao Jincan, Hidaka Hisao. *International Journal of Photoenergy*[J], 2003, 5(4): 209
- [21] Yang Xiaobing, Gan Chuanhai, Xiong Huaping *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 6(107): 105 737
- [22] Saputera Wibawa Hendra, Tahini Hassan A, Sabsabi Mohammad *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2019, 9(3): 2674
- [23] Yu Yinghui, Jiang Yanli, Tian Mei *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(3): 561
- [24] Li Yong, Shen Qianqian, Guan Rongfeng *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2020, 8(3): 1025
- [25] Yao Xiyang, Zhang Bin, Cui Shuai *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2021, 551(15): 149 419
- [26] Fernández de Cordoba Mar á C, Matos Juan, Montaña Ricmary *et al.* *Catalysis Today*[J], 2019, 328: 125
- [27] Wang Yunyang, Yang Changzhu, Chen Ayan *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2019, 251: 57
- [28] Cao Y A, Yang W S, Zhang W F *et al.* *New Journal of Chemistry* [J], 2004, 28(2): 218
- [29] Rangel-Vázquez I, Del Angel G, Bertin V *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 643: 144
- [30] Ullah Sajjad, Ferreira-Neto Elias P, Pasa André A *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2015, 179: 333

Study on TiO₂@SiO₂ Photocatalytic Degradation of Different Dyes and Its Mechanism

Cao Xinyue, Tang Xiaoning, Ma Hao, Chen Yuanyuan

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: TiO₂@SiO₂ composite materials with different Ti contents were prepared. The microscopic morphology, crystal structure, chemical composition and optical properties of TiO₂@SiO₂ composite materials were analyzed by SEM, XRD, BET, XPS, DRS and spectral analysis method, and photocatalytic degradation experiments were carried out. The results show that the sample is anatase TiO₂ with a spherical core-shell structure, with a large specific surface area and blue shift of light response range. XPS shows that the Ti-O-Si bond is formed between TiO₂ and SiO₂, which contributes to the separation of photogenerated electrons holes, and further promotes the generation of superoxide radicals in active oxygen during the photocatalytic degradation process. Due to defects and distortions produced at the interface between TiO₂ and SiO₂ phases, there are more oxygen vacancies generating at the interface, thereby contributing to catalytic degradation. The degradation processes of methyl orange and Rhodamine B dyes are compared, showing that the adsorption of the composite material has a significant effect on the degradation rate and degradation pathways of the dye molecules. The negative potential on the surface of the composite material strongly adsorbs the diethylamino group of the RhB molecule and dissociates the group first, and it promotes the occurrence of the characteristic blue shift effect of the solution. The synergistic effect of adsorption and active oxygen accelerates the degradation of dye molecules. The scavenger experiment also proves that the superoxide radical is the most important active substance in the degradation process of MO and RhB dye solution under visible light, and other kinds of active oxygen play an auxiliary role. The research content of this work reveals the adsorption and degradation process of different dyes, and promotes the application of photocatalytic technology in sewage treatment.

Key words: photocatalytic degradation; Ti-O-Si; titanium dioxide; reactive oxide species; adsorption

Corresponding author: Tang Xiaoning, Ph. D., Professor, Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, P. R. China, E-mail: tangxn@kmust.edu.cn