

核壳结构C@TiO_{2-x}复合光催化剂的制备及其性能

普宏明, 夏鑫, 李襄宏, 唐定国*

(中南民族大学 a. 化学与材料科学学院; b. 催化转化与能源材料化学教育部重点实验室, 武汉 430074)

摘要 TiO₂因其无毒、高稳定性等优点,被认为是一种理想的光催化剂。然而,单一组分TiO₂由于光吸收范围较窄、光生电子-空穴(e⁻)对复合速度快,导致其光催化效率较低。核壳结构TiO₂能够将TiO₂与功能性组分在空间上均匀有序地组装,实现核/壳组分间相互协同作用,从而提高光催化效率。采用丙三醇在Ar气氛下高温分解,在TiO₂表面沉积碳层,同时高温缺氧条件下形成氧空位TiO₂(记作TiO_{2-x})。研究了具有核壳结构的C@TiO_{2-x}光催化剂对有机污染物的光催化降解。结果显示:界面之间存在电荷转移,改变了电荷转移途径,有效避免了光生电子-空穴(e⁻)对的复合;氧空位的引入扩展了光吸收范围,提高了光利用率,显著提升了光催化降解有机污染物性能。在全光谱和可见光照射下,C@TiO_{2-x}-400样品在1 h内对RhB的光催化降解率分别达到93.3%和81.7%,远高于原始TiO₂ 32.4%和14.2%的降解率。

关键词 二氧化钛;光催化;核壳结构;氧空位

中图分类号 O649.5 **文献标志码** A **文章编号** 1672-4321(2026)02-0246-09

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250812

Synthesis and performance investigation of core-shell C@TiO_{2-x} composite photocatalysts

PU Hongming, XIA Xin, LI Xianghong, TANG Dingguo*

(South-Central Minzu University, a. College of Chemistry and Materials Science; b. Key Laboratory of Catalysis Conversion and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract TiO₂ is considered an ideal photocatalyst due to its non-toxicity and high stability. However, the mono-component TiO₂ suffers from narrow light absorption range and a fast recombination rate of photogenerated electron-holes (e⁻), resulting in low photocatalytic efficiency. The core-shell structured TiO₂ can uniformly and orderly assemble TiO₂ with functional components in a spatially uniform and orderly manner, achieving synergistic effects between the core/shell components, thereby enhancing the photocatalytic efficiency. A carbon layer was deposited on the surface of TiO₂ by the high-temperature decomposition of glycerol under argon atmosphere, and oxygen-vacancy rich TiO₂ (denoted as TiO_{2-x}) was formed under high temperature and oxygen-deficient conditions. The core-shell structured C@TiO_{2-x} photocatalyst was studied for photocatalytic degradation of organic pollutants. The results showed that charge transfer occurred at the interface, which changed the charge transfer pathway and effectively avoided the recombination of photogenerated electron-holes (e⁻) pairs. The introduction of oxygen vacancies extended the light absorption range, improved light utilization and significantly enhanced the photocatalytic degradation performance for organic pollutants. The photocatalytic degradation rates of RhB by C@TiO_{2-x}-400 sample under full-spectrum and visible light irradiation reached 93.3% and 81.7% within 1 hour, respectively, much higher than the 32.4% and 14.2% degradation rates for the pristine TiO₂.

Keywords TiO₂; photocatalysis; core-shell structure; oxygen vacancies

TiO₂作为一种传统的半导体材料,因其强氧化 还原电位、无毒、稳定性高等优点,被广泛应用于光

收稿日期 2024-12-23

作者简介 唐定国(1978-),男,副教授,博士.研究方向:新能源材料;E-mail: tdgpk@scuec.edu.cn

基金项目 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CZY23018);国家自然科学基金资助项目(21971258)

催化降解污染物和能源转化等领域^[1-2].然而,单一组分的TiO₂存在光生电子-空穴(e-h⁺)对快速复合、导电性差以及较大禁带宽度(约3.2 eV)等问题,导致其对太阳光的吸收不足,光催化效率较低^[3-4].因此,缩小TiO₂的禁带宽度,将光吸收范围扩展到可见光区,以及提高光生电子-空穴(e-h⁺)对的分离效率,对于提升TiO₂光催化效率具有重要意义.将TiO₂与其他功能性材料复合形成核壳材料可以有效增强TiO₂的光学和电学性质,并且引入功能性核/壳材料可以赋予材料一些新的特性^[5].例如, YE等设计了一种多层次核壳结构Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂纳米材料,其中Fe₃O₄用于材料的磁性回收, SiO₂有助于提高Fe₃O₄核的化学和热稳定性,以及TiO₂壳层的光催化效率^[6].

碳材料因其具有高导电性、高导热性、低密度和高化学稳定性等优点,被广泛应用于构建纳米核壳光催化剂,以提高目标材料在光催化环境或能源领域的应用性能^[7].BUKHARI等成功开发了一种基于废轮胎衍生的TiO₂@AC纳米复合材料,实现了对罗丹明B染料的高效去除^[8].CHEN等成功合成了核壳结构Cr₂O₃/C@TiO₂复合材料,通过Cr掺杂和碳包覆显著提高了TiO₂的光催化产氢性能^[9].此外,在光催化剂表面引入氧空位缺陷可以减少半导体的带隙,增强对可见光的吸收;同时氧空位作为电子陷阱,有助于光生电荷载流子的分离,减少电子-空穴对的复合,从而提升光催化效率^[10-11].因此,本文以丙三醇为碳源和还原剂,与TiO₂在Ar气氛下进行高温反应,通过一步简单反应制备了具有氧空位缺陷的核壳结构C@TiO_{2-x}光催化剂,扩展了TiO₂的光吸收范围,提高了导电性和光生电子-空穴(e-h⁺)对的分离效率,展现出优异的光催化降解有机污染物性能.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

无水乙醇(A.R)、异丙醇(A.R)、丙三醇(A.R)、氢氟酸(40%)、罗丹明B(RhB)、亚甲基蓝(MB)、四环素(TC)、甲基橙(MO)、乙二胺四乙基二钠(EDTA-2Na)购买自国药试剂;钛酸异丙酯(TTIP)、二甲基吡啶氮氧化物(DMPO)购买自上海阿拉丁;对苯醌购买自上海麦克林;氩高纯气购买自武汉气体公司.

采用X射线粉末衍射仪(XRD, Bruker D8, 德国Bruker)分析产物的物相组成,以Cu K α 为X射线源,工作电压为40 kV,工作电流为40 mA,衍射角的

扫描范围为15~90°,扫描速度为12°·min⁻¹.采用拉曼光谱(Raman, DXR2 Xi, 美国 Thermo Scientific)分析物相组成及结构,激光器波长为536 nm.采用电子顺磁共振(EPR, JES-X320, 日本 Jeol)分析样品中氧空位含量.采用热重分析仪(TG, TG209 F3, 德国 Netzsch)分析样品中碳含量,使用N₂/O₂(体积比1:1)混合气氛,升温速率为10 K·min⁻¹.采用透射电镜(TEM, Talos F200S, 美国 Thermo Scientific)和场发射扫描电镜(FESEM, SU8010, 日本 Hitachi)观察样品的表面形貌和微观结构.采用X射线光电子能谱(XPS, ESCALab Xi⁺, 美国 Thermo Scientific)分析样品的表面电子信息、元素价态以及氧空位缺陷含量,荷电校正以C1s结合能为284.8 eV进行.采用紫外-可见固体漫反射(UV-Vis-DRS, UV-2550, 日本 Hitachi)分析样品的光吸收能力.采用荧光分光光度计(PL, F-7000, 日本 Hitachi)分析样品电子-空穴对分离能力,激发波长为245 nm.采用标准三电极电化工作站(CHI760e, 中国上海辰华)采集样品瞬态光电流响应(TPR)和电化学阻抗谱(EIS)信号.采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV 1800PC, 中国上海美析)分析光催化降解过程中有机污染物的吸光度变化.采用氙灯(Xe lamp, PLS-SXE300, 中国北京泊菲莱)作为光源,功率为300 W.采用比表面积与孔径分布测试仪(BET, ASAP, 美国 Micromeritics)分析样品的比表面积及孔隙分布.

1.2 制备核壳结构C@TiO_{2-x}复合光催化剂

核壳结构C@TiO_{2-x}复合光催化剂的制备分两步完成:首先采用溶剂热法制备TiO₂纳米方块,然后在Ar气氛下使TiO₂与丙三醇反应生成C@TiO_{2-x}.具体反应步骤如下.

1.2.1 制备TiO₂纳米方块

在100 mL聚四氟乙烯烧杯中依次加入60 mL异丙醇和15 mL钛酸异丙酯,磁力搅拌均匀后,逐滴滴加3.6 mL HF/H₂O(体积比1:1)混合溶液.将混合物置于100 mL反应釜中,在180 °C下反应24 h,冷却后加入50 mL无水乙醇,超声30 min,再分别用无水乙醇和去离子水离心洗涤3次.所得固体在70 °C下真空干燥24 h,研磨得到白色粉末(TiO₂纳米方块).

1.2.2 制备核壳结构C@TiO_{2-x}复合光催化剂

在Ar气氛管式炉中,300 mg TiO₂纳米方块与3 mL丙三醇分别置于两个瓷舟中,以10 °C·min⁻¹的升温速率,从室温加热至200、250、300、350、400、500 °C并保持2 h,自然冷却后,研磨得到不同碳和氧空位含量的C@TiO_{2-x}复合光催化剂.(样品根据结构与反应温度区分,不同温度煅烧的样品分别命名为

C@TiO_{2-x}-200、C@TiO_{2-x}-250、C@TiO_{2-x}-300、C@TiO_{2-x}-350、C@TiO_{2-x}-400、C@TiO_{2-x}-500。

1.3 光催化实验

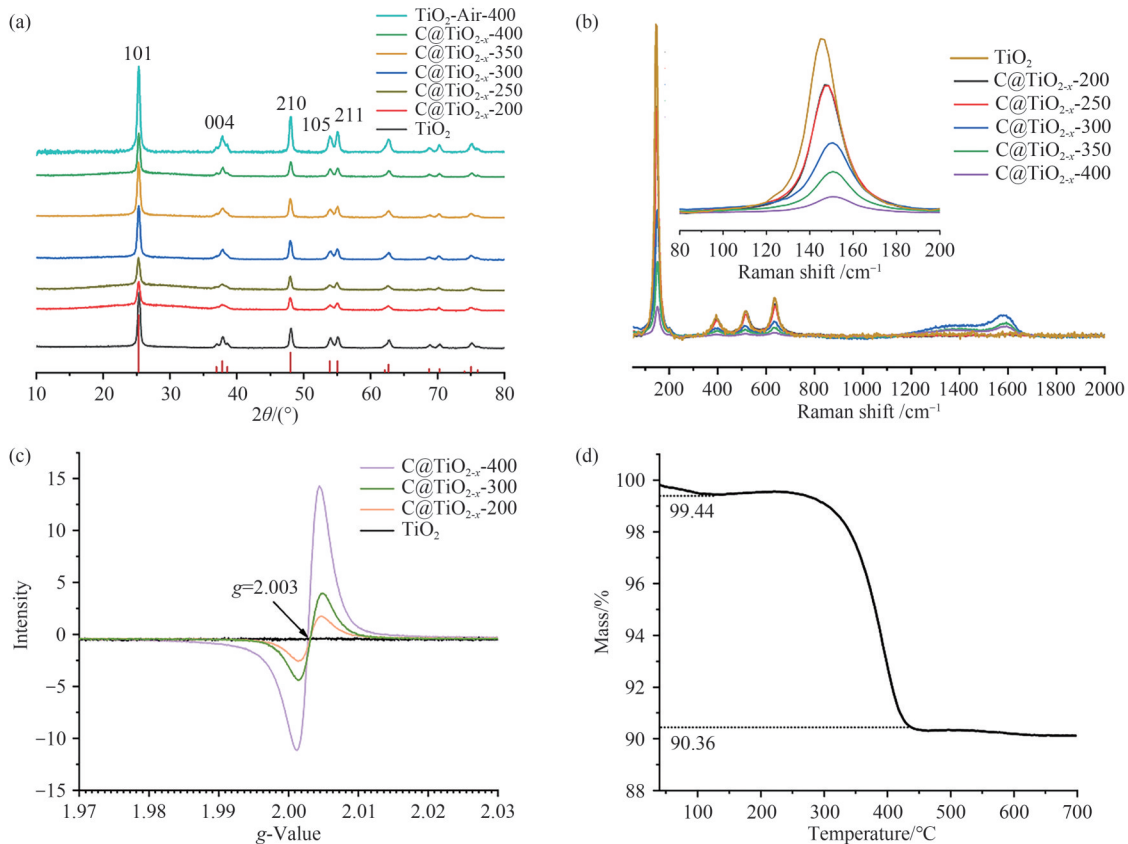
光催化降解有机污染物的实验在 100 mL 反应器中进行,使用 300 W 氙灯照射(可见光光催化使用 cut 420 滤光片,λ>420 nm),实验过程中保持循环冷凝水和磁力搅拌.以 RhB、MB、TC、MO 为模拟有机污染物,将 20 mg 光催化剂超声分散于 c=1×10⁻⁵ mol·L⁻¹ 的污染物溶液中,在黑暗中搅拌 30 min 达到吸附-脱附平衡,然后打开氙灯进行照射.光催化实验过程中,间隔 10 min 取 3 mL 反应液,离心去除催化剂颗粒,用紫外-可见分光光度计在污染物最高吸收峰波长处测量污染物溶液的吸光度值,然后转换为原始污染物溶液浓度的比值,计算光催化降解率。

2 结果与讨论

2.1 核壳结构 C@TiO_{2-x} 的结构和形貌

图 1(a)为原始 TiO₂ 与不同温度下制备的 C@TiO_{2-x} 样品的 XRD 图谱.如图所示,衍射角 2θ=25.3°、37.9°、

48.2°、53.9°、55.2°、62.8° 处的衍射峰分别对应于锐钛矿二氧化钛(PDF#21-1272)的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)晶面.图谱中所有衍射峰均来自于锐钛矿 TiO₂.当反应温度较低时(<250 °C),氧空位的形成导致样品结晶度降低;而在较高的反应温度下,TiO₂又重新晶化.XRD 图谱中未发现归属于碳的衍射峰,可能是由于碳壳较薄且结晶度低.图 1(b)为原始 TiO₂ 与不同温度下制备的 C@TiO_{2-x} 样品的 Raman 光谱.如图所示,锐钛矿型 TiO₂ 的拉曼峰分别位于 144(E_g)、396(B_{1g})、515(A_{1g})和 640(E_g) cm⁻¹ 处,位于 144 cm⁻¹ 的锐钛矿型 TiO₂ 主峰强度随着反应温度升高而降低,峰位发生红移,这表明在惰性气氛下,TiO₂ 与丙三醇反应形成了氧缺陷结构(OVs)^[12],并且随着反应温度升高,TiO₂ 表面晶格破坏加剧,缺陷浓度增大.位于 1350 cm⁻¹ 和 1580 cm⁻¹ 处的拉曼峰对应于碳材料的 D 峰和 G 峰,表明样品表面存在碳沉积^[13],且随着反应温度的升高,D 峰和 G 峰的强度规律性增加,表明碳含量增加.图 1(c)为原始 TiO₂ 与不同温度下制备的 C@TiO_{2-x} 样品在室温下的电子顺磁共振(EPR).如图所示,反应前的样品在整个谱图范围



(a) XRD 图谱; (b) Raman 图谱; (c) EPR 图谱; (d) C@TiO_{2-x}-400 样品的 TG

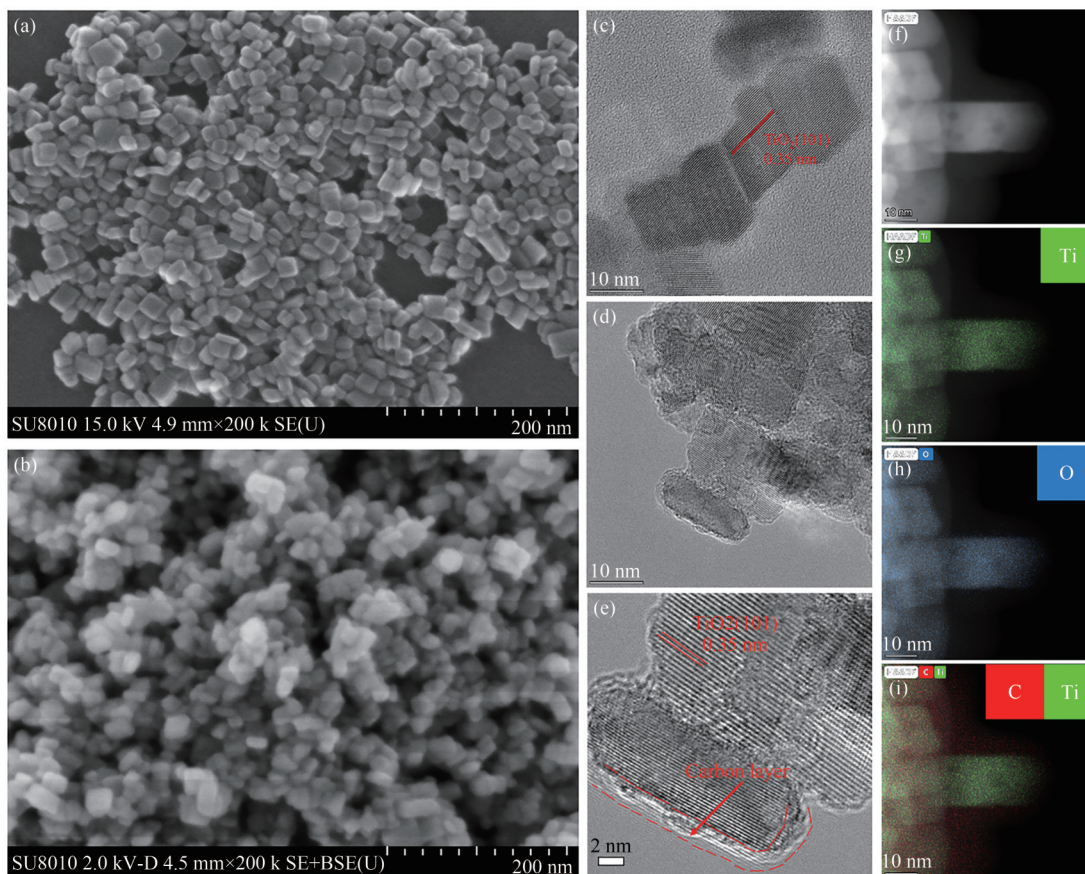
图 1 原始 TiO₂ 及不同温度制备所得 C@TiO_{2-x} 样品的结构表征

Fig. 1 Characterization of the structure of pristine TiO₂ and C@TiO_{2-x} samples prepared at different temperatures

内没有信号峰,反应后在 $g=2.003$ 处显示信号峰,对应于氧空位缺陷^[14];随着反应温度的升高,信号强度持续增强,说明氧空位浓度在增加,与Raman分析结果(图1(b))一致.进一步利用热重法对样品中的碳含量进行了分析(图1(d)),结果显示:C@TiO_{2-x}-400样品在200℃以下有少量的质量损失(约0.56%),来源于样品表面吸附的水或有机杂质;在300~400℃出现了明显的质量损失,来源于表面碳层被氧化失去,计算可得表面沉积碳含量(质量分数)约为9.08%.

图2(a)、(b)分别为原始TiO₂及不同温度下制备的C@TiO_{2-x}-400样品的SEM图像.如图所示,原始TiO₂样品为均匀的纳米方块形貌,根据SEM图像测量,其尺寸约为25 nm×19 nm×9 nm.在Ar气氛下与丙三醇反应后,样品的形貌未发生明显的改

变.图2(c)-(f)分别展示了原始TiO₂及在不同温度下制备的C@TiO_{2-x}-400样品的TEM图像.如图所示,TiO₂样品显示了0.35 nm的晶格间距,对应于锐钛矿TiO₂的(101)晶面,由高度结晶的TiO₂组成;C@TiO_{2-x}-400样品由晶态的内核和无序的外壳组成,晶态内核同样显示了锐钛矿TiO₂的(101)晶面特征的0.35 nm晶格间距,外壳为厚度约2 nm的无定形结构.图2(g)-(i)为C@TiO_{2-x}-400样品的HAADF-STEM图像以及Ti、O和C原子的EDS元素映射图.如图所示,C@TiO_{2-x}-400样品由Ti、O和C三种元素组成,Ti和O元素分布均匀,但C元素主要位于TiO₂的表面,这说明无序外层为沉积碳层.因此,在Ar气氛中,丙三醇发生了碳化并沉积在TiO₂表面,最终形成了具有核壳结构特征的C@TiO_{2-x}光催化剂.



(a)原始TiO₂和(b)C@TiO_{2-x}-400样品的SEM图像;(c)原始TiO₂的TEM图像;(d)和(e)C@TiO_{2-x}-400的TEM图像;(f)C@TiO_{2-x}-400样品的HAADF-STEM图像及相应的(g)Ti、(h)O和(i)C、Ti原子的EDS映射图像

图2 原始TiO₂和C@TiO_{2-x}-400样品的形貌表征

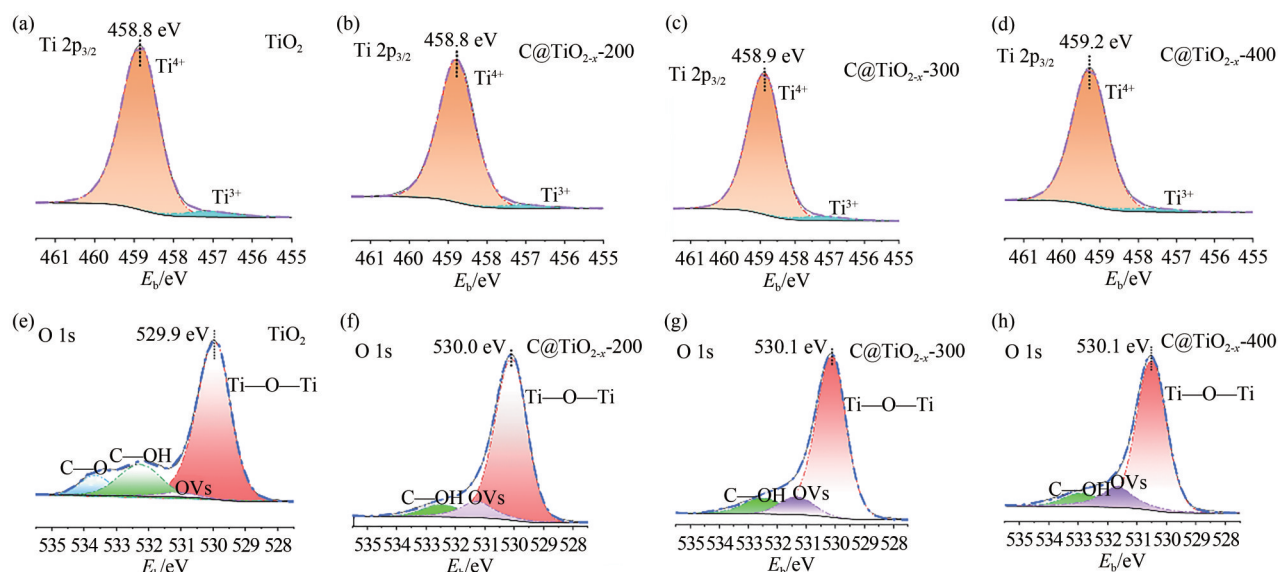
Fig. 2 Morphological characterization of pristine TiO₂ and C@TiO_{2-x}-400 samples

图3(a)-(d)为原始TiO₂及不同温度下制备的C@TiO_{2-x}的Ti 2p_{3/2}XPS分峰拟合图.如图所示,Ti 2p_{3/2}峰可以分解为两个峰,分别位于结合能458.8 eV和457.1 eV,代表Ti⁴⁺和Ti³⁺离子^[15],拟合结果显示,

C@TiO_{2-x}-200、C@TiO_{2-x}-300和C@TiO_{2-x}-400样品中Ti³⁺含量相对于原始TiO₂分别增加了19.4%、20.9%和22.0%,表明在Ar气氛下丙三醇热解过程中将部分Ti⁴⁺被还原为Ti³⁺.另外,随着反应温度的升高,位

于 458.8 eV 处代表 Ti^{4+} 的峰略微向高结合能位移,从 TiO_2 的 458.8 eV 位移到 C@TiO_{2-x} -400 的 459.2 eV,表明 Ti 周围电子云密度降低,电子从内层的 TiO_2 转移到外层的碳^[16].图 3(e)-(h)为原始 TiO_2 及不同温度下制备的 C@TiO_{2-x} 的 O 1s XPS 分峰拟合图.如图所示,位于 529.9、531.1、532.3 的含氧键分别对应于 Ti—O—Ti、OVs(氧空位)、C—OH^[17].原始 TiO_2 还含有位于 533.6 eV 代表 C—O 键的峰,来源于未经过高温煅烧处理的样品表面吸附的有机物.OVs 含量分析结果显示, TiO_2 、 C@TiO_{2-x} -200、 C@TiO_{2-x} -300 和

C@TiO_{2-x} -400 样品中 OV 含量分别为 3.13%、9.77%、10.52% 和 15.04%,即随着反应温度的升高,OV 含量增加,其变化趋势与 EPR(图 1(c))分析结果一致.而且, Ti—O—Ti 键对应的 O 1s 结合能从 TiO_2 的 529.9 eV 偏移至 C@TiO_{2-x} -400 的 530.5 eV,表明 O 元素也向外层碳转移电子.Ti 2p_{3/2} 和 O 1s 同时向高结合能偏移,指示 C@TiO_{2-x} 样品中存在核壳界面间 TiO_2 向碳转移电子的现象^[18-19],即内核 TiO_2 与外壳碳之间形成欧姆结,增强了导电性,从而有效地分离光生电子-空穴对,提高了 C@TiO_{2-x} 光催化剂的催化效率.



(a)-(d) Ti 2p_{3/2} XPS 分峰拟合图; (e)-(h) O 1s XPS 分峰拟合图

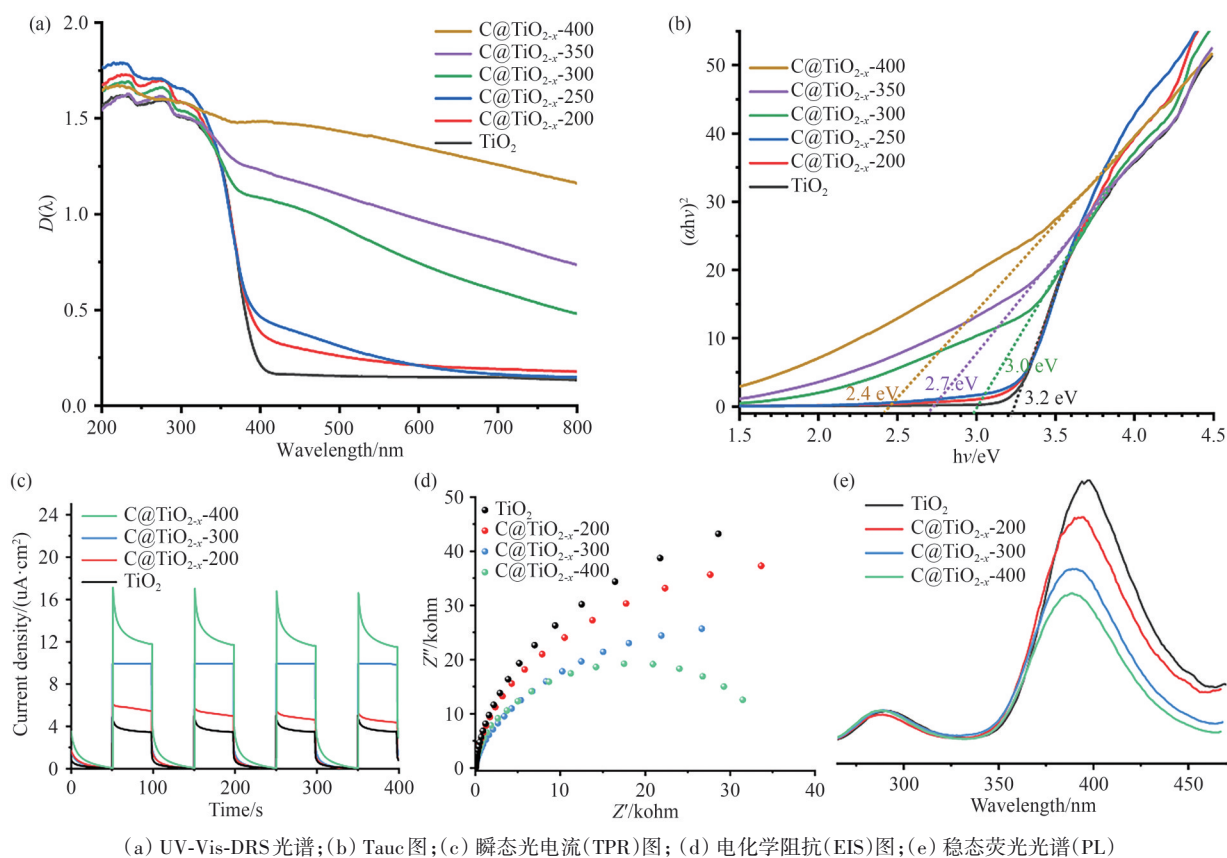
图 3 原始 TiO_2 及不同温度制备所得 C@TiO_{2-x} 的 Ti 2p_{3/2} 和 O 1s XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of Ti 2p_{3/2} and O 1s for pristine TiO_2 and C@TiO_{2-x} prepared at different temperatures

2.2 核壳结构 C@TiO_{2-x} 的光电化学测试

图 4(a)为原始 TiO_2 及不同温度下制备的 C@TiO_{2-x} 样品的 UV-Vis-DRS 光谱.如图所示, TiO_2 仅在紫外光区 (<400 nm) 表现出光吸收,而 C@TiO_{2-x} 样品不仅保持了在紫外光区的强吸收,并且随着反应温度的升高, TiO_2 本征吸收边出现了红移,并且可见光光区的吸收也增强了^[20]. TiO_2 及 C@TiO_{2-x} 样品的带隙由 Tauc 方程 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ 计算得到^[21],如图 4(b)所示, TiO_2 、 C@TiO_{2-x} -200、 C@TiO_{2-x} -250、 C@TiO_{2-x} -300、 C@TiO_{2-x} -350 和 C@TiO_{2-x} -400 的带隙分别为 3.2、3.2、3.2、3.0、2.7 和 2.4 eV.可见,氧空位的引入在导带下方形成了杂质能级,显著减小了带隙,扩展了光吸收范围^[22].图 4(c)为原始 TiO_2 及不同温度下制备的 C@TiO_{2-x} 样品在 4 个周期性开关紫外光 (365 nm) 照射下的光电流图谱 (TPR).如图所示, TiO_2 光电流密度最低,随着反应温度的升高,样品的光电流密度增强, C@TiO_{2-x} -400 表现出了最强的光电流密度,表

明其具有较好的光生电子-空穴对分离效果,并且能够产生足够多的光生电子参与光催化反应.图 4(d)为原始 TiO_2 及不同温度下制备的 C@TiO_{2-x} 样品在无光条件下的电化学阻抗谱 (EIS).如图所示, EIS Nyquist 图中半圆的直径越小,光催化剂的电荷转移电阻就越小, C@TiO_{2-x} -400 表现出最小的圆弧半径,代表着最小的电阻值,更有利于电荷的传递和运输.图 4(e)为原始 TiO_2 及不同温度下制备的 C@TiO_{2-x} 样品在激发波长为 245 nm 下的稳态荧光发射光谱 (PL).如图所示,样品在约 400 nm 处出现了强荧光发射峰,对应于 TiO_2 的 E_g 能级;随着反应温度的升高,样品的荧光发射峰逐渐减弱,表明光生载流子的分离效率逐渐提高.TPR、EIS 和 PL 结果充分说明,氧空位作为电子陷阱限制了光生电子-空穴对的复合,加上表面沉积碳提高了导电性和电荷传输速度,两者协同作用降低了光生载流子的复合几率,这将有利于提高光催化能力.



(a) UV-Vis-DRS 光谱; (b) Tauc 图; (c) 瞬态光电流 (TPC) 图; (d) 电化学阻抗 (EIS) 图; (e) 稳态荧光光谱 (PL)

图 4 原始 TiO₂ 及不同温度制备所得 C@TiO_{2-x} 样品的光吸收性能及电化学测试

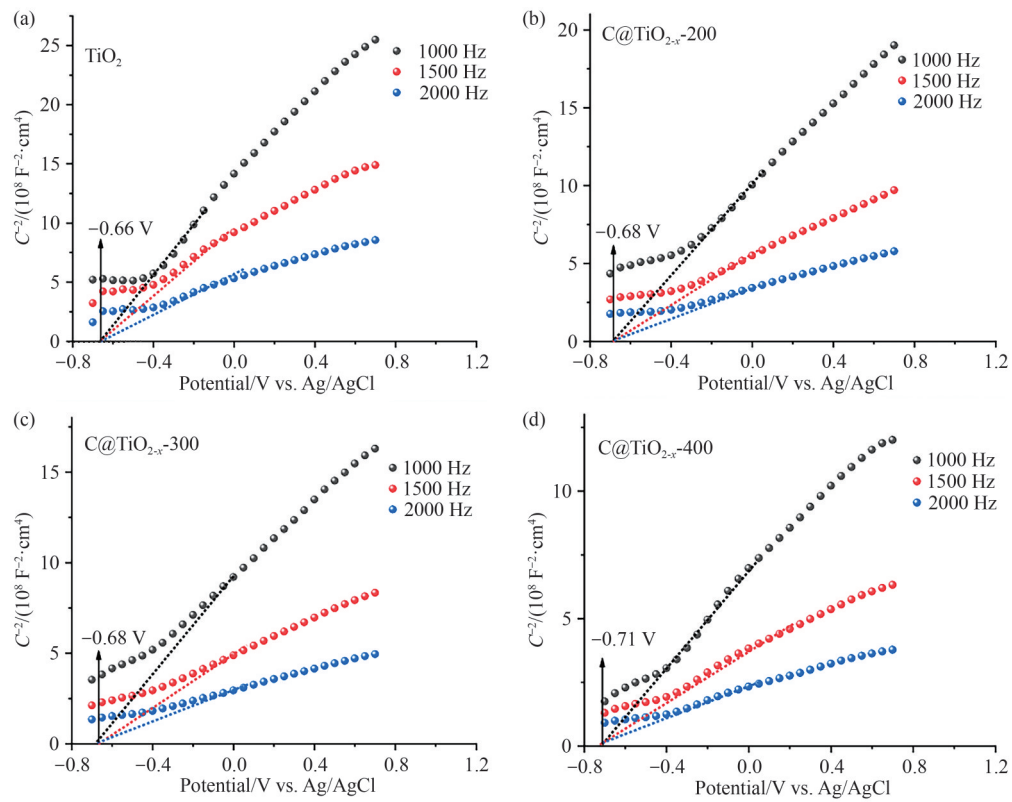
Fig. 4 Photo absorption properties and electrochemical testing of pristine TiO₂ and C@TiO_{2-x} samples prepared at different temperatures

图 5(a)-(d) 为原始 TiO₂、C@TiO_{2-x}-200、C@TiO_{2-x}-300 和 C@TiO_{2-x}-400 的莫特肖特基曲线. 如图所示, 样品的 Mott-Schottky 曲线斜率均为正值, 表明样品为 n 型半导体, 平带电位靠近导带底 (CBM), 可近似视导带边缘电位 (E_{CB}). 原始 TiO₂、C@TiO_{2-x}-200、C@TiO_{2-x}-300 和 C@TiO_{2-x}-400 的 E_{CB} 分别为 -0.66、-0.68、-0.68 和 -0.71 eV (相对于 Ag/AgCl, pH=5.45) 根据 $E_{Ag/AgCl} = E_{NHE} - 0.059 \text{ pH} - 0.197$ 方程换算为相应的标准氢电极电位, 分别为 -0.14、-0.16、-0.16 和 -0.19 eV. 结合上述分析原始 TiO₂、C@TiO_{2-x}-200、C@TiO_{2-x}-300 和 C@TiO_{2-x}-400 的带隙分别为 3.2、3.2、3.0 和 2.4 eV. 根据 $E_{VB} = E_{CB} - E_g$ 计算出价带电势分别为 3.06、3.06、2.84 和 2.21 eV.

2.3 光催化降解测试

图 6(a) 为原始 TiO₂ 及不同温度下制备的 C@TiO_{2-x} 样品在黑暗条件下搅拌吸附 30 min 和使用氙灯模拟全光谱太阳光照射 60 min 时 RhB 溶液 C/C_0 与时间关系曲线图. 如图所示, 在无光条件下吸附 30 min 后, RhB 溶液的浓度不再下降, 表明已达到吸附-脱附平衡; C@TiO_{2-x} 样品表现出对 RhB 分子较强的吸附能力, 吸附率可达约 46.2%. 由于 TiO₂ 及 C@TiO_{2-x}

样品的比表面积和孔径差异较小, 如图 6(b)、(c) 所示, 可以推测 C@TiO_{2-x} 样品对 RhB 的吸附能力与表面沉积碳壳相关, 沉积碳可以与 RhB 分子形成 π - π 堆积, 从而实现有效的吸附^[23]. 在氙灯照射下对 RhB 溶液进行光催化降解测试, 总光催化降解率从 TiO₂ 的 32.4% 提高到 C@TiO_{2-x}-400 的 93.3%, 表明核壳结构 C@TiO_{2-x} 具有优异的光催化降解有机物污染物能力. 图 6(d) 为原始 TiO₂ 及不同温度下制备的 C@TiO_{2-x} 样品在模拟可见光 (cut 420 滤光片) 照射下光催化降解 RhB 溶液 C/C_0 与时间关系曲线. 如图所示, 总光催化降解率从 TiO₂ 的 14.2% 提高到 C@TiO_{2-x}-400 的 81.7%, 说明 C@TiO_{2-x} 在可见光区仍然可以表现出很好的光催化活性. 为了进一步研究 C@TiO_{2-x} 对其他有机污染物的吸附和光催化降解能力, 以 TC、MO、MB 为污染物进行了全光谱下的光催化降解测试, 如图 6(e) 所示, C@TiO_{2-x}-400 对 TC、MO 和 MB 的吸附和光催化降解率分别为 57.1%、61.3% 和 82.2%, 表明 C@TiO_{2-x}-400 样品具有较高的氧化电位, 能够实现对多种污染物吸附和光催化降解. 图 6(f) 为 C@TiO_{2-x}-400 样品在黑暗和全光谱光照下降解 RhB 的循环稳定性测试. 如图所示, 经过 4 个 30 min 暗吸

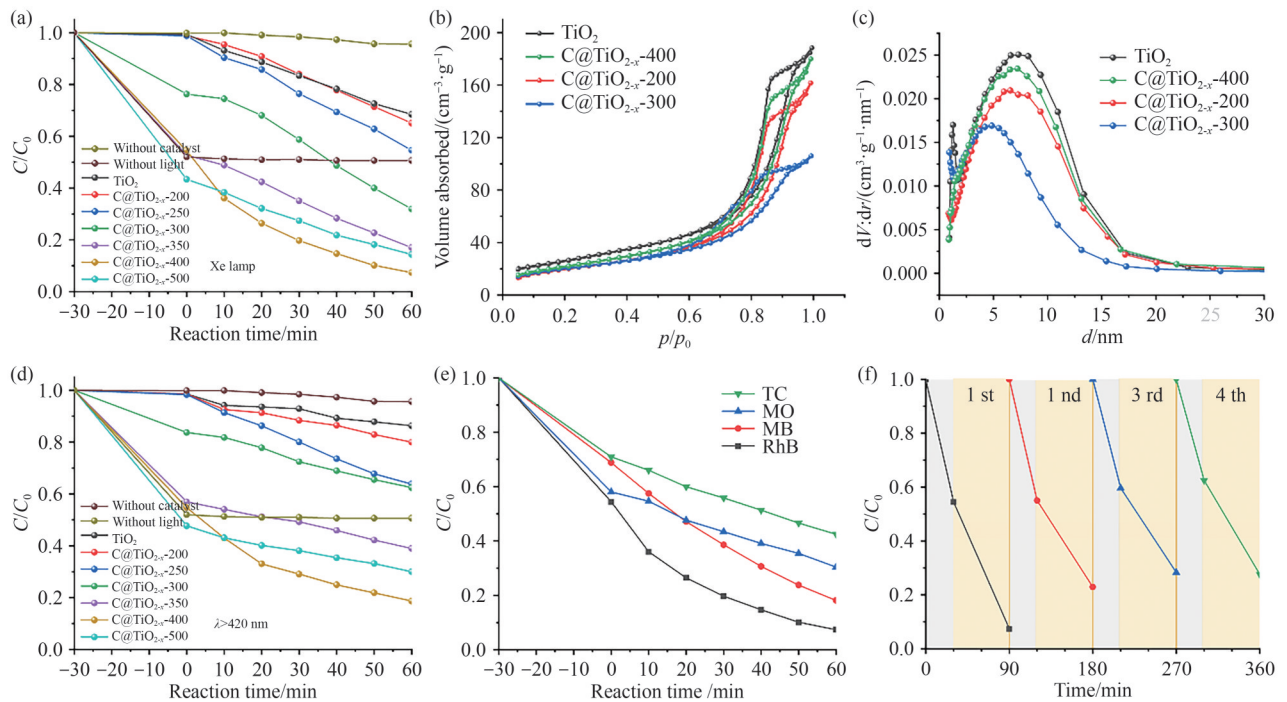


(a) TiO_2 ; (b) C@TiO_{2-x} -200; (c) C@TiO_{2-x} -300; (d) C@TiO_{2-x} -400

图5 原始 TiO_2 及不同温度制备所得 C@TiO_{2-x} 样品的莫特-肖特基曲线

Fig. 5 Mott-Schottky plots of pristine TiO_2 and C@TiO_{2-x} samples prepared at different temperatures

附加 60 min 全光谱光催化降解循环测试, C@TiO_{2-x} -400 样品表现稳定的吸附和光催化降解能力.



(a) 氙灯照射下光催化降解RhB曲线图; (b) N_2 吸附-脱附等温线和(c)孔径分布图; (d)模拟可见光下照射下光催化降解RhB曲线图;

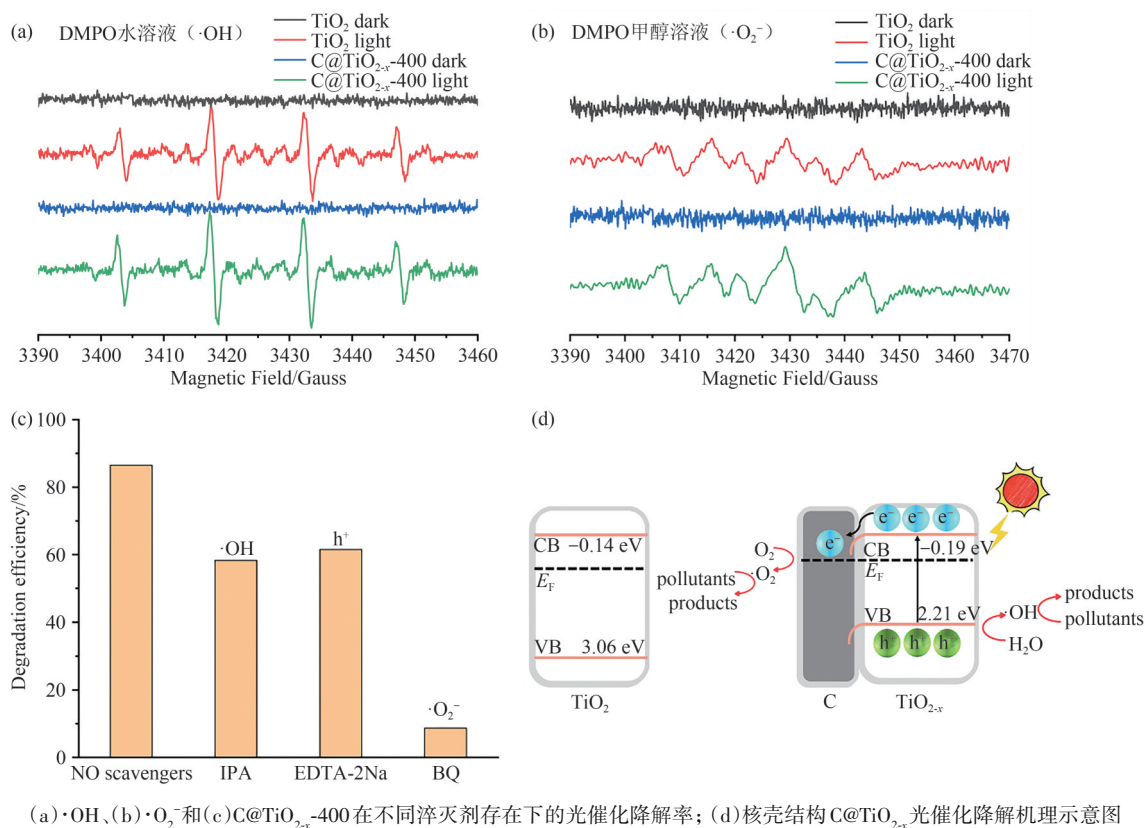
(e) C@TiO_{2-x} -400 样品氙灯照射下光催化降解不同有机污染物曲线图; (f) C@TiO_{2-x} -400 样品光催化降解循环稳定性

图6 原始 TiO_2 及不同温度制备所得 C@TiO_{2-x} 样品的光催化活性及比表面积测试

Fig. 6 Photocatalytic activity and specific surface area testing of pristine TiO_2 and C@TiO_{2-x} samples prepared at different temperatures

图 7(a)、(b)为在黑暗条件和 365 nm LED 灯照射下, 原始 TiO₂ 和 C@TiO_{2-x}-400 样品在 DMPO 水溶液和甲醇溶液中产生 ·OH 和 ·O₂⁻ 并被捕获的 EPR 谱图. 如图所示, 在黑暗条件下, 原始 TiO₂ 和 C@TiO_{2-x}-400 均没有 EPR 信号; 光照下, 四重峰和六重峰证实了 ·OH 和 ·O₂⁻ 自由基的存在, 并且 C@TiO_{2-x}-400 对应的峰强度高于 TiO₂, 说明核壳结构 C@TiO_{2-x} 在光照下产生了更多 ·OH 和 ·O₂⁻[24]. 为进一步研究光催化降解过程中起主要作用的氧化性活性物种, 用 IPA、EDTA-2Na 和 BQ

分别淬灭 ·OH、h⁺ 和 ·O₂⁻, 结果如图 7(c) 所示. 可见, 淬灭 ·O₂⁻ 会显著降低 RhB 降解率 (至 8.6%), 说明 ·O₂⁻ 是光催化降解中主要作用的活性物种. 结合上述分析, 得到了 C@TiO_{2-x} 光催化降解 RhB 示意图 (图 7(d)). 在光照下, TiO₂ 价带中的电子被激发到导带并聚集, 由于沉积碳壳与 TiO₂ 之间形成欧姆结[25], 电子很容易从 TiO₂ 导带转移到碳上, 并将空气中的 O₂ 还原为 ·O₂⁻, 污染物被 ·O₂⁻ 氧化降解; 同时, 价带上的空穴将 H₂O 氧化为 ·OH, ·OH 进一步将污染物氧化分解.



(a) ·OH、(b) ·O₂⁻ 和 (c) C@TiO_{2-x}-400 在不同淬灭剂存在下的光催化降解率; (d) 核壳结构 C@TiO_{2-x} 光催化降解机理示意图

图 7 光催化活性物种检测及降解机理图

Fig. 7 Detection of photocatalytic active species and degradation mechanism diagram

3 结语

通过在 Ar 气氛下将纳米方块状 TiO₂ 与丙三醇进行进一步简单的热处理, 成功制备了具有核壳结构的 C@TiO_{2-x} 光催化剂. 反应在内核 TiO₂ 晶格引入了氧空位, 并在外壳沉积碳层, 从而改变了光催化剂的能带结构和导电性能, 使光吸收波长从紫外扩展至可见光区, 提高了自然光的利用率. 氧空位和碳层的协同作用降低了光生电子-空穴对的复合几率, 增强了对于污染物的吸附能力, 使得 C@TiO_{2-x} 光催化剂在全光谱和可见光下展现出优异的光催化降解有机污染物能力. 实验结果显示, C@TiO_{2-x}-400 样

品在全光谱照射下对 RhB、MB、MO 和 TC 光催化降解率分别为 93.3%、82.2%、61.3% 和 57.1%. 样品对 RhB 表现出最佳的光催化降解活性, 在模拟全光谱太阳光照射下, 降解率由 TiO₂ 的 32.4% 提高到 C@TiO_{2-x}-400 的 93.3%; 模拟可见光照射下由 TiO₂ 的 14.2% 提高至 C@TiO_{2-x}-400 的 81.7%.

参 考 文 献

- [1] HUMAYUN M, RAZIQ F, KHAN A, et al. Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: A critical review[J]. Green Chemistry Letters and Reviews, 2018, 11(2): 86-102.

- [2] 虞梦雪, 常世鑫, 李覃, 等. 天然矿物光催化对环境的影响[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2024, 43(2): 156-165.
- [3] NAKATA K, FUJISHIMA A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012, 13(3): 169-189.
- [4] 卢燕飞, 张成江, 李襄宏, 等. 硫氮共掺杂的片状镶嵌立方中空 TiO₂ 纳米晶的制备及其可见光催化性能[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2023, 42(3): 289-299.
- [5] YU H, XU S, ZHANG S, et al. *In-situ* construction of core-shell structured TiB₂-TiO₂@g-C₃N₄ for efficient photocatalytic degradation [J]. Applied Surface Science, 2022, 579: 152201.
- [6] YE M, ZHANG Q, HU Y, et al. Magnetically recoverable core-shell nanocomposites with enhanced photocatalytic activity [J]. Chemistry-A European Journal, 2010, 16(21): 6243-6250.
- [7] ZHANG Z, TAN J, CHENG L, et al. Carbon nano-layer coated TiO₂ nanoparticles for efficient photocatalytic CO₂ reduction into CH₄ and CO [J]. Ceramics International, 2021, 47(24): 34106-34114.
- [8] BUKHARI S N U S, SHAH A A, LIU W, et al. Activated carbon based TiO₂ nanocomposites (TiO₂@AC) used simultaneous adsorption and photocatalytic oxidation for the efficient removal of Rhodamine-B (Rh-B) [J]. Ceramics International, 2024, 50(21): 41285-41298.
- [9] CHEN Y, MAO G, TANG Y, et al. Synthesis of core-shell nanostructured Cr₂O₃/C@TiO₂ for photocatalytic hydrogen production [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(1): 225-234.
- [10] CUI Z, XU Y, XU Y, et al. Effects of solvent treatment on the formation of oxygen vacancy in TiO₂ *via* vacuum annealing [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(51): 21751-21758.
- [11] DING W, YUAN S, YANG Y, et al. Defect engineering: The role of cationic vacancies in photocatalysis and electrocatalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(44): 23653-23682.
- [12] XUE J, LI J, SUN Z, et al. Oxygen vacancy self-doped single crystal-like TiO₂ nanotube arrays for efficient light-driven methane non-oxidative coupling [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2023, 12(8): 1577-1592.
- [13] HAN G S, SONG Y H, JIN Y U, et al. Reduced graphene oxide/mesoporous TiO₂ nanocomposite based perovskite solar cells [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(42): 23521-23526.
- [14] LI X, KANG B, DONG F, et al. BiOBr with oxygen vacancies capture 0D black phosphorus quantum dots for high efficient photocatalytic ofloxacin degradation [J]. Applied Surface Science, 2022, 593: 153422.
- [15] ZHANG X, HU W, ZHANG K, et al. Ti³⁺ self-doped black TiO₂ nanotubes with mesoporous nanosheet architecture as efficient solar-driven hydrogen evolution photocatalysts [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(8): 6894-6901.
- [16] LI C, ZHANG N, GAO P. Lessons learned: How to report XPS data incorrectly about lead-halide perovskites [J]. Materials Chemistry Frontiers, 2023, 7(18): 3797-3802.
- [17] OU G, XU Y, WEN B, et al. Tuning defects in oxides at room temperature by lithium reduction [J]. Nature Communications, 2018, 9: 1302.
- [18] ABREU-JAUREGUÍ C, ANDRONIC L, SEPÚLVEDA-ESCRIBANO A, et al. Improved photocatalytic performance of TiO₂/carbon photocatalysts: Role of carbon additive [J]. Environmental Research, 2024, 251: 118672.
- [19] LIU H, WU C, LV K, et al. *In-situ* generation of Au-carbon-TiO₂ Ohmic junction from Ti3C2 MXene for efficient photocatalytic H₂ evolution [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 188: 144-154.
- [20] ZU D, YING Y, WEI Q, et al. Oxygen vacancies trigger rapid charge transport channels at the engineered interface of S-scheme heterojunction for boosting photocatalytic performance [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(31): e202405756.
- [21] LUO L, ZHOU K, LIAN R, et al. Cation-deficient TiO₂ (B) nanowires with protons charge compensation for regulating reversible magnesium storage [J]. Nano Energy, 2020, 72: 104716.
- [22] JIANG W, LOH H, LOW B Q L, et al. Role of oxygen vacancy in metal oxides for photocatalytic CO₂ reduction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 321: 122079.
- [23] WANG L, SHI C, WANG L, et al. Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: A review [J]. Nanoscale, 2020, 12(8): 4790-4815.
- [24] AN X, TANG Q, LAN H, et al. Polyoxometalates/TiO₂ Fenton-like photocatalysts with rearranged oxygen vacancies for enhanced synergetic degradation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 407-413.
- [25] JI J W, ZHANG L J, YI W J, et al. Re₃P₄@C/TiO₂ Ohmic junction Boosts charge carrier separation for photocatalytic hydrogen evolution [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500: 157277.