



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202102054

中图分类号 X703

文献标识码 A

程俊, 李媛, 汪国树, 等. 海胆状 TiO_2/ZnO 微球的制备及其光催化性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2245-2255.

CHENG Jun, LI Yuan, WANG Guoshu, et al. Synthesis and photocatalytic performance of urchin-like TiO_2/ZnO microspheres[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2245-2255.

海胆状 TiO_2/ZnO 微球的制备及其光催化性能

程俊¹, 李媛¹, 汪国树¹, 张回归¹, 郭志强^{2,*}, 周儒³, 徐进章³

1. 合肥工业大学电子科学与应用物理学院, 合肥 230009

2. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009

3. 合肥工业大学电气与自动化工程学院, 合肥 230009

第一作者: 程俊(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 光催化。E-mail: 2395966037@qq.com

*通信作者: 郭志强(1985—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 环境功能材料在污水处理中的应用。E-mail: guozq@hfut.edu.cn

摘要 为了提高 TiO_2 光催化剂的性能, 采用两步水热法, 以草酸钛钾和六水合硝酸锌为原料, 制备得到了海胆状 TiO_2/ZnO 复合微球; 利用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜及气体吸附仪对该复合材料的晶体结构、元素组成、表面形貌、比表面积等进行了表征和分析; 以盐酸四环素 (TCH) 作为目标降解物, 以 300 W 氙灯为光源, 对所制备材料的光催化性能进行了评价; 考察了 ZnO 的负载量对材料催化性能的影响; 根据自由基淬灭剂实验结果推测了降解过程中的活性物质。结果表明: 所制备的海胆状微球具有较大的比表面积和适宜的介孔分布, 对 TCH 具有良好的吸附能力, 可为其高效光催化降解奠定基础; 60 mg 六水合硝酸锌与 0.2 g TiO_2 微球混合制备的 TiO_2/ZnO 微球 (TZ60) 具有最佳光催化性能, 光照 4 h 后对初始质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ TCH 的去除率和矿化率分别为 99.3% 和 41.4%; TCH 被降解为小分子有机物或矿化为 CO_2 、 H_2O 等无机物, 在降解过程中 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2$ 主要活性物质。

关键词 水热法; 海胆状微球; TiO_2/ZnO 复合材料; 盐酸四环素; 光催化降解

四环素类抗生素是由人工合成或者在放线菌繁殖过程中产生的代谢产物中被提取的一种能够抑制或者杀灭微生物的化合物, 其中盐酸四环素 (tetracycline hydrochloride, TCH) 是一种典型的四环素类抗生素, 被广泛应用于制药和畜牧养殖等行业^[1-4]。由于 TCH 不能被动物完全代谢, 未代谢的 TCH 可通过粪便和尿液排泄到水环境中, 对土壤和水体会造成一定程度的污染。当人类饮用含有一定浓度 TCH 的水时, 会出现胃肠道刺激、呕吐、腹泻和肾功能衰竭等症状^[5-6]。因此, 有效去除土壤和水体中的 TCH 是一个亟待解决的问题。

目前报道的对废水中抗生素类污染物的处理方法包括生物法、光催化法、吸附法和膜分离法等^[7-8]。其中, 光催化技术因其成本低、环境友好、降解效率高和反应稳定性好等优点受到广泛关注^[9]。光催化原理为: 当半导体材料被能量大于或等于其禁带宽度的光子激发时, 在其价带和导带的位置分别形成具有较强氧化性的光生空穴和较强还原性的光生电子, 其又可与水、 OH^- 、氧气分子等反应生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2$) 等活性含氧物质。在光生电子、光生空穴或活性

收稿日期: 2021-02-08; 录用日期: 2021-04-27

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目 (11775066)

含氧物质的作用下,难以降解的大分子有机污染物会被降解成低毒或无毒的小分子化合物,甚至直接降解成水和二氧化碳等无机物^[10]。

TiO₂具有催化活性高、价格便宜、稳定性好、无毒及无二次污染等优点,被广泛应用于光催化领域^[11-12]。近年来,研究者制备了多种不同形貌的纳米TiO₂材料。其中,三维分层结构在增加比表面积和提高光收集能力方面具有优异性能,已受到广泛关注^[13]。海胆状TiO₂纳米结构作为一种典型的三维分层结构光催化剂,已经被应用于光催化降解染料和酚类有机化合物等。FAN等^[14]通过钛酸四丁酯的水解作用制备了具有高光催化活性的海胆状TiO₂纳米结构,在紫外光照射下对RhB进行降解取得了显著的效果。YU等^[15]通过草酸钛钾的水解作用制备了海胆状TiO₂纳米结构,对甲基橙和苯酚的降解效果明显优于商用P25。GUO等^[16]研制了碳量子点均匀修饰的海胆状TiO₂微球,其可以高效降解苯酚和亚甲基蓝。然而,在TiO₂纳米材料中光生电子-空穴对的复合率较高,制约了其广泛的实际应用,如何进一步提高其性能成了一大难题^[17]。已有研究^[18-19]表明,TiO₂与其他半导体(如ZnO、Cu₂O、CeO₂等)耦合构建异质结构是抑制光生电子-空穴对快速复合的有效方法。苏海英等^[20]以TiCl₃为TiO₂钛源,二聚氰胺为g-C₃N₄前驱体,制备了g-C₃N₄/TiO₂复合材料,其对布洛芬具有显著的降解效果。YU等^[19]制备的空心TiO₂@g-C₃N₄/Co₃O₄复合材料对四环素和甲基橙具有较好的降解效果,最终在60 min内降解了91.6%的四环素和97.8%的甲基橙。除此之外,吸附与光催化的协同作用能够更好地去除土壤和水体中的有机污染物^[21-23]。因此,构筑具有良好吸附能力的异质结构是进一步提高TiO₂纳米材料光催化性能的有效方法。基于此,我们制备了一种用于高效去除废水中TCH的海胆状TiO₂/ZnO异质结复合材料,通过SEM、TEM、XRD、XPS及气体吸脱附等方式对复合材料进行了表征分析,并探索了ZnO的负载量对光催化性能的影响;随后检测了TCH降解过程中的中间降解产物变化,并基于自由基淬灭实验推测了TCH降解过程中可能的反应机制。

1 材料与方法

1.1 实验材料与测试仪器

所用材料及试剂:二甘醇,草酸钛钾,尿素,六水合硝酸锌,六亚甲基四胺,TCH,对苯醌(BQ),异丙醇(IPA),乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)(AR,阿拉丁试剂);去离子水(实验室自制)。所用仪器:聚四氟乙烯反应釜(南京瑞尼克);X射线衍射仪(XRD,X'Pert PROMPD, Panalytical B. V.);X射线光电子能谱仪(XPS,美国Thermo公司,ESCALAB250Xi);扫描电子显微镜(SEM,德国卡尔蔡司,Gemini500);透射电子显微镜(TEM,日本JEOL公司,JEM-2100F);气体吸附仪(美国康塔,Autosorb-IQ3);紫外可见分光光度计(上海光谱仪器,SP-1920UV);300 W 氙灯光源(北京中教金源,CEL-S350);总有机碳/总氮分析仪(德国耶拿,multi N/C 3100);液相色谱-飞行时间质谱仪(美国waters,ACQUITY UPLC Premier XE)。

1.2 海胆状TiO₂微球的制备

在100 mL烧杯中加入20 mL去离子水、60 mL二甘醇、0.8 g草酸钛钾和2.4 g尿素,并磁力搅拌均匀,然后将上述混合溶液转移到聚四氟乙烯反应釜中以180 ℃水热反应12 h,所得产物经离心、去离子水和无水乙醇依次洗涤、60 ℃干燥过夜,再置于马弗炉中,以5 ℃·min⁻¹升温至500 ℃并保温煅烧1 h,最后获得海胆状TiO₂微球。

1.3 TiO₂/ZnO异质结复合材料的制备

在100 mL烧杯中加入一定质量的六水合硝酸锌、20 mL 0.05 mol·L⁻¹六亚甲基四胺的水溶液和60 mL去离子水搅拌均匀,再加入0.2 g已经制备好的海胆状TiO₂微球,继续搅拌均匀,然后转移到聚四氟乙烯反应釜中100 ℃反应3 h,所得产物经离心、去离子水和无水乙醇依次洗涤、60 ℃干

燥过夜, 最后获得 TiO₂/ZnO 异质结复合材料 (TZ)。通过设置硝酸锌的质量为 30、60、90 和 120 mg, 制备出一系列不同 ZnO 含量的 TiO₂/ZnO 复合物, 分别记为 TZ30、TZ60、TZ90 和 TZ120。

1.4 光催化实验

将 10 mg 的 TiO₂ 微球或 TiO₂/ZnO 复合材料投入 20 mL 质量浓度为 100 mg·L⁻¹ 的 TCH 水溶液中 (催化剂用量为 0.5 g·L⁻¹)。在黑暗条件下, 磁力搅拌 1 h 实现光催化剂对 TCH 的吸附。吸附剂的吸附量根据式 (1) 进行计算。

$$q = \frac{(C_0 - C_1)V}{m} \quad (1)$$

式中: q 为吸附剂的吸附量 (质量分数), mg·g⁻¹; m 为吸附剂的投放质量, g; V 为 TCH 溶液的体积, L; C_0 为 TCH 的初始质量浓度, mg·L⁻¹; C_1 为反应一段时间后溶液中 TCH 的质量浓度, mg·L⁻¹。

达到吸附-解吸平衡之后, 用装有中心波长为 365 nm 紫外带通滤光片的氙灯作为紫外光光源照射 4 h, 每隔 0.5 h 取出 0.3 mL 样品, 使用装有 0.22 μm 滤膜的注射器过滤掉光催化剂, 然后利用紫外可见分光光度计在 357 nm 波长下测量 TCH 溶液的吸光度, 依此计算其质量浓度。TCH 的去除率根据式 (2) 进行计算。最后, 通过准一级反应动力学方程 (式 (3)) 对 TCH 的光降解过程进行研究。

$$R = \frac{C_0 - C_2}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为去除率; C_0 为 TCH 的初始质量浓度, mg·L⁻¹; C_2 为光照一段时间后溶液中 TCH 的质量浓度, mg·L⁻¹。

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (3)$$

式中: k 为反应速率常数, min⁻¹; t 为光照时间, min。

2 结果分析与讨论

2.1 XRD 表征

如图 1 所示, 在 TiO₂ 微球和不同 TiO₂/ZnO 复合材料的谱图中均检测到良好的晶面: 25.3°(101)、37.8°(004)、48.0°(200)、54.0°(105)、55.1°(211); 其与锐钛矿 TiO₂ 的标准卡片上的衍射特征峰位置一致, 说明所有制备的材料中 TiO₂ 均为良好的锐钛矿晶相。然而, 在复合材料 TZ30、TZ60 和 TZ90 中没有检测到 ZnO 的衍射特征峰, 只在 ZnO 含量最高的 TZ120 里检测到了较弱的纤锌矿相 ZnO 的特征峰, 位于 31.9°、34.7°、36.2°、47.5°和 56.6°, 分别对应晶面(100)、(002)、(101)、(102)和(110)。这是因为 ZnO 的含量较低, 故导致 XRD 仪器不容易检测到 ZnO 的特征峰。

2.2 XPS 表征

因为 ZnO 的含量较低, 故在 XRD 谱图中不容易判断 ZnO 的存在, 因此, 进一步通过 XPS 测试来进行元素及元素化合态的表征, 结果如图 2 所示。由图 2(a) 可见, 复合材料 TZ60 的 XPS 图中出现了 C1s、Ti2p、O1s、Zn2p 的特征峰, 说明 TZ60 中含有 Ti、Zn、O 3 种元素, C 元素的存在是由于 XPS 测试系统中会带来 C 元素的污染。图 2(b)~(d) 分别为 Zn2p、Ti2p、

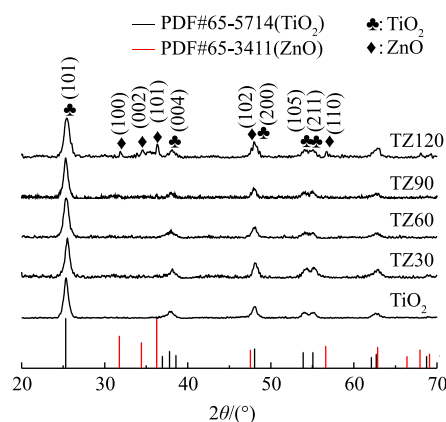


图 1 TiO₂ 微球和一系列 TiO₂/ZnO 复合材料的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of TiO₂ microspheres and a series of TiO₂/ZnO composites

O1s 的高分辨 XPS 图像。由图 2(b) 可以看出, 与纯 ZnO 材料相比, TZ60 中 Zn2p 的 2 个特征峰均向右偏移了 0.3 eV, 分别位于 1 021.88 eV 和 1 045.18 eV 处, 其对应氧化态 Zn^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 与 $2p_{1/2}$ 态。这说明所制备的复合材料中 TiO_2 和 ZnO 形成了界面效应^[24]。由图 2(c) 可以看出, 与纯 TiO_2 相比, TZ60 中 Ti2p 的 2 个峰均向右偏移了 0.3 eV, 分别位于 458.48 eV 和 464.18 eV, 其对应氧化态 Ti^{4+} 的 $2p_{3/2}$ 与 $2p_{1/2}$ 态。由图 2(d) 可见, O1s 的特征峰由材料的晶格氧和表面羟基中的氧引起, 但晶格氧起主导作用^[25]。与纯 TiO_2 相比, TZ60 的峰 (529.7 eV) 向右偏移了 0.4 eV。综合上述结果可判断, TiO_2/ZnO 异质结复合材料被成功制备。

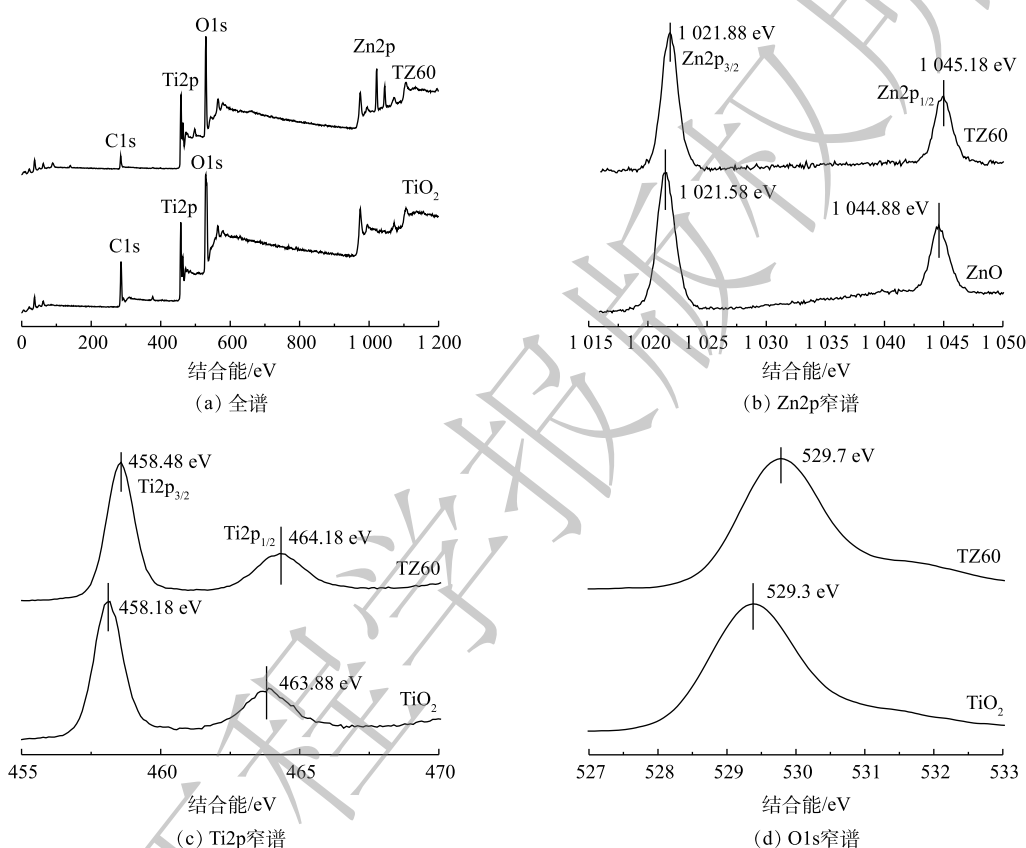


图 2 TiO_2 微球和一系列复合材料 TZ60 的 XPS 图

Fig. 2 XPS spectra of TiO_2 microspheres and composites TZ60

2.3 SEM 表征

如图 3(a) 所示, 所制备的 TiO_2 纳米结构的外部分布着许多纳米带毛刺, 整体呈类海胆的球状, 直径为 1.7 μm 左右。由图 3(b) 可以看出, 所制备的复合材料保留了原 TiO_2 的海胆状形貌, 但可能由于 ZnO 的粒径较小, 故无法明显观察到 ZnO 纳米颗粒, 为此对虚线所围区域进行了 EDS 能谱和元素分布测试来判断 Zn 元素的存在及分布情况。由图 3(c)~(e) 可以看出, TZ60 中含有 Ti、Zn、O 元素, 这与 XPS 的结果一致, 再一次验证了 TiO_2/ZnO 复合材料的成功制备。

2.4 TEM 表征

由图 4(a) 和图 4(b) 可以看出, TZ60 为海胆状微球, 与 SEM 表征结果吻合; 微球的内部由小纳米颗粒聚集而成, 外部由纳米带搭接而成。由图 4(c) 可以看出, 存在 2 种不同的晶格条纹, 条纹间距分别为 0.35 nm 和 0.24 nm, 分别对应于锐钛矿相 TiO_2 的 (101) 晶面和纤锌矿 ZnO 的 (101) 晶面。综合上述 SEM 和 TEM 表征结果, 可以判断 ZnO 纳米颗粒紧密地分布在海胆状 TiO_2 微球的表

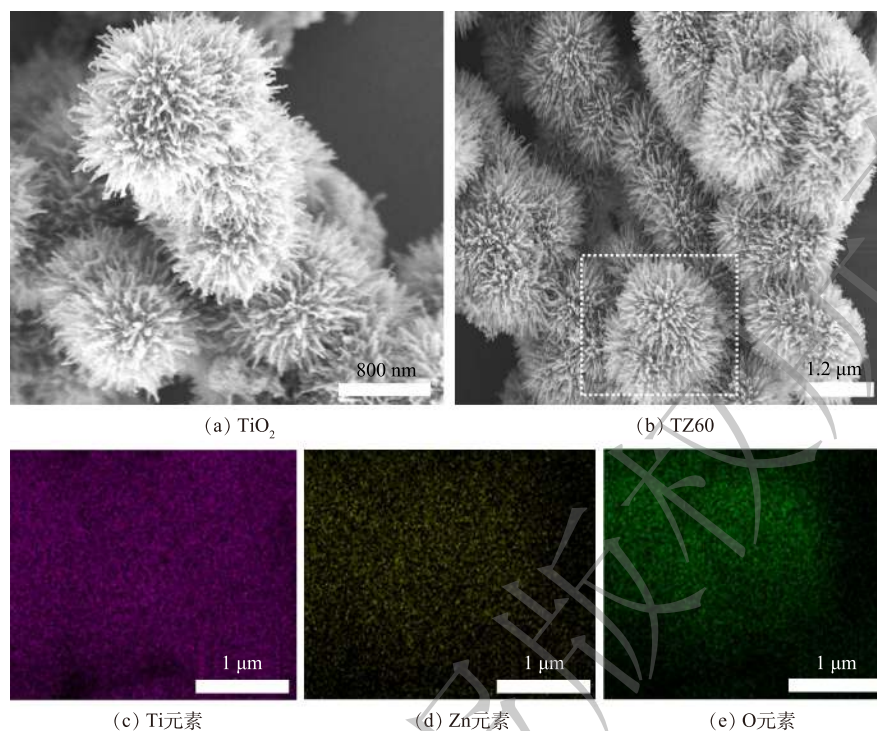


图 3 TiO₂ 微球的 SEM 图、TZ60 微球的 SEM 和 EDS 能谱图及元素分布图

Fig. 3 SEM images of TiO₂ microspheres, SEM and element mapping images of TZ60 microspheres

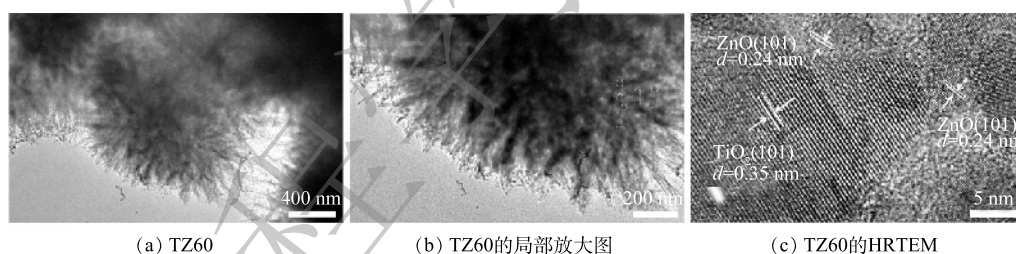


图 4 TZ60 微球的 TEM 和 HRTEM 图

Fig. 4 TEM and HRTEM images of TZ60 microspheres

面,说明 TiO₂/ZnO 复合微球被成功制备。另外,因 ZnO 的导带和价带电位均比 TiO₂ 的导带和价带电位更负^[25],TiO₂ 与 ZnO 接触后形成 II 型异质结,因此,所制备的复合微球可以有效抑制光生电子-空穴对的复合并延长其寿命。

2.5 氮气吸脱附实验

如图 5(a) 所示,进一步测试了所制备的 TiO₂ 和 TZ60 复合微球的氮气吸脱附等温线,可以发现其均是典型的 IV 型等温线,并在相对压力为 0.5 处出现了明显的毛细管凝聚现象。由于毛细管凝聚作用,吸脱附等温线不重合,呈现出 H3 型回滞环^[26]。这与 SEM 图像展示的海胆状微球外部的纳米带之间形成的狭缝孔相一致。通过计算得到, TiO₂ 和 TZ60 微球的 BET 比表面积分别为 123 m²·g⁻¹ 和 131 m²·g⁻¹,孔体积分别为 0.40 cm³·g⁻¹ 和 0.42 cm³·g⁻¹(表 1)。图 5(b) 为 TiO₂ 和 TZ60 微球的 BJH 模型孔径分布,可以看出他们的孔径分布大致相同,均具有较宽的范围,并在 3 nm 和 11 nm 左右出现峰值,这归因于微球的内部是聚集的小纳米颗粒,外部是交织的纳米带。较大的比表面积可为光催化反应提供更多的活性位点,介孔分布能够保证有机污染物分子向催化剂的内部扩

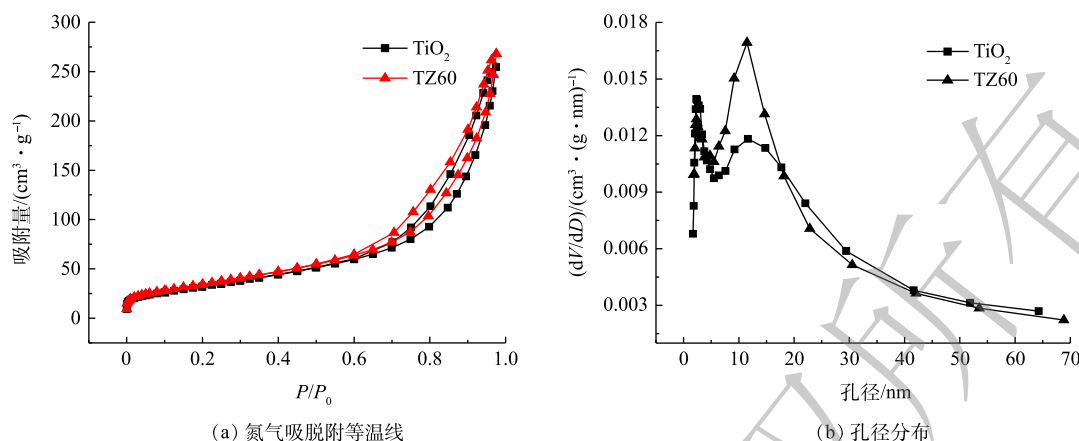


图5 TiO_2 和 TZ60 微球的氮气吸附脱附等温线和孔径分布

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore size distributions of the TiO_2 and TZ60 microspheres

散,使得所有活性位点均能得到有效利用,从而提升光催化性能^[13]。

2.6 TCH 吸附及光降解效果

由图6可以看出,所有材料对TCH均具有良好的吸附能力,并且相差不大。根据式(1)计算可知,平均吸附量为 $51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,这归因于材料的较大比表面积。但各材料对TCH的光降解能力有一定差异,其中TZ60具有最强的光催化降解能力。

在光照之后,TCH的去除率通过式(2)进行计算。在光照4h之后,所有的材料对TCH均具有良好的光降解效果。 TiO_2 微球对TCH的去除率约为92%;随着ZnO纳米颗粒与 TiO_2 微球的复合,ZnO与 TiO_2 之间形成异质结加快光生电子-空穴对的分离,从而进一步提高对TCH的去除率,其中TZ60的降解效果最佳,TCH去除率高达99.3%;随着ZnO含量的进一步增加,TCH去除率反而出现下降的趋势,这可能是由于复合过多的ZnO纳米颗粒会减少材料表面降解TCH的活性位点^[27]。

采用准一级反应动力学方程(式(3))对TCH的光降解过程进行了模拟,拟合曲线如图7所示。可以看出,TZ60的反应速率常数最优,约为 0.01588 min^{-1} 。上述结果表明,TZ60复合微球具有最佳的光催化降解性能,ZnO的负载量最适宜,ZnO与 TiO_2 之间形成的异质结能够有效加快光生电子-空穴对的分离,抑制光生电子-空穴对的复合,进而协同提升降解效果。

表1 TiO_2 和 TZ60 微球的孔结构参数

Table 1 The pore structure parameters of TiO_2 and TZ60 microspheres

样品	BET比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
TiO_2	123.07	0.40	11.79
TZ60	131.17	0.42	11.75

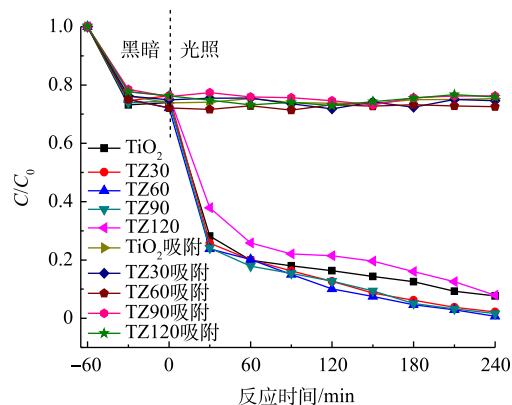
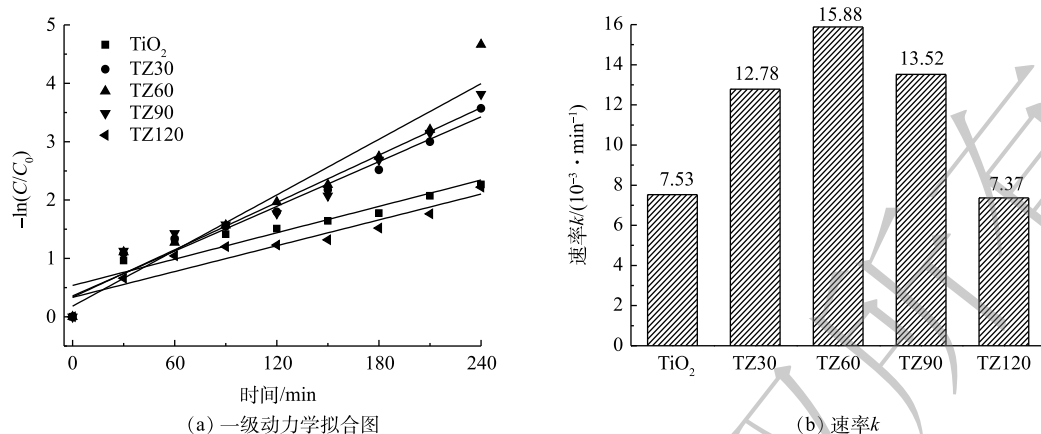


图6 TiO_2 和 TiO_2/ZnO 复合微球对TCH吸附及光降解效果

Fig. 6 Adsorption and photocatalytic degradation of TCH with the TiO_2 and TiO_2/ZnO composite microspheres

图7 TiO₂和TiO₂/ZnO微球对TCH光降解的一级反应动力学拟合图Fig. 7 Fitting diagram of the first-order reaction kinetics of the photodegradation of TCH by the TiO₂ and TiO₂/ZnO microspheres

2.7 光催化机理

以上结果说明, 所制备的TiO₂/ZnO复合材料具有优异的光催化降解性能。为了进一步研究其光催化机理, 通过自由基淬灭实验来揭示TiO₂/ZnO复合材料在紫外光照射下可能的降解机理。如图8所示, 当加入空穴(h^+)的淬灭剂EDTA-2Na和超氧自由基($\cdot O_2^-$)的淬灭剂BQ时, 对TCH的光降解效果均有明显的降低, 而加入羟基自由基($\cdot OH$)的淬灭剂IPA时, 光降解效果仅有轻微降低。上述结果说明, 在反应体系中 h^+ 和 $\cdot O_2^-$ 是主要的反应活性物质, $\cdot OH$ 也起到了重要的作用。

图9为TiO₂/ZnO复合材料光催化降解TCH的机理图。由于ZnO的导带和价带电位比TiO₂的导带和价带电位更低, 因此, TiO₂与ZnO接触后形成II型异质结。在紫外光照射下, ZnO和TiO₂均会产生光生电子-空穴对。由于异质结的作用, ZnO导带上的电子(e^-)很容易转移到TiO₂导带上, TiO₂价带上的 h^+ 很容易转移到ZnO价带上, 这样就实现了光生电子-空穴对的快速分离, 从而有效抑制光生电子-空穴对的复合^[28]。TiO₂导带上的 e^- 可以与其表面吸附的氧分子反应, 形成 $\cdot O_2^-$, ZnO价带上的 h^+ 能够与有机物、水、OH⁻等反应, 形成 $\cdot OH$ 。光生电子-空穴对的快速分离产生更多的 h^+ 和 e^- , 进一步促进 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 的形成, 从而改善催化剂的光催化性能。

图10(a)为光照不同时间后, TCH溶液的紫外可见吸收光谱。可以看出, 随光照时间的增加, TCH的特征吸收峰(357 nm)的强度逐渐降低, 位于275 nm和220 nm处的吸收峰消失, 并在260 nm

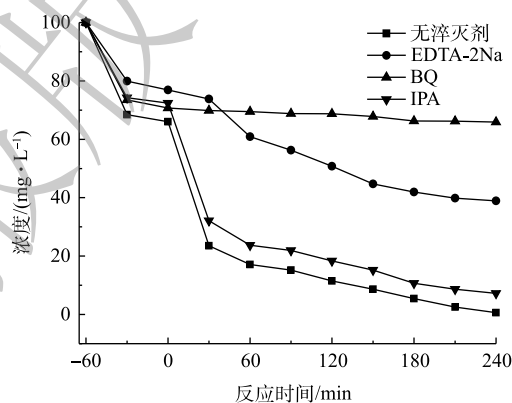
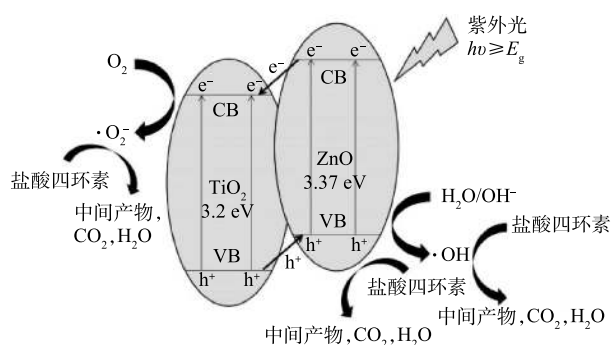


图8 不同自由基淬灭剂对TCH光降解的影响

Fig. 8 Effects of different scavengers on the photodegradation of TCH

图9 TiO₂/ZnO复合微球的光催化机理图Fig. 9 Photocatalytic mechanism of TiO₂/ZnO composite microspheres

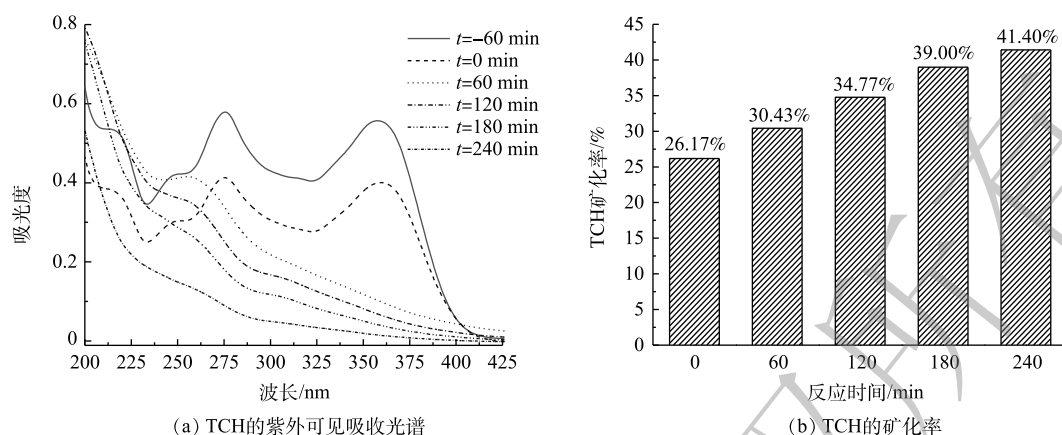


图 10 光催化降解过程中, TCH 的紫外可见吸收光谱、TCH 的矿化率

Fig. 10 UV-Vis spectra and mineralization rates of TCH during photocatalytic degradation process.

附近出现了新的吸收峰, 表明 TCH 得到有效降解, 并且同时生成了新物质。另外, 测量了 TCH 溶液的总有机碳 (TOC) 的含量, 并计算了 TCH 的矿化率, 结果如图 10(b) 所示。可以看出, 随着光照时间的增长, TCH 的矿化率逐渐增加。光照 4 h 后, TCH 的矿化率为 41.4%, 结合图 6 所示的光降解效果, 表明仅有 41.4% 的 TCH 被矿化为 CO_2 、 H_2O 等无机物, 剩余部分均被降解为小分子有机物。

为了研究 TCH 的降解途径, 利用液相色谱-飞行时间质谱仪检测了不同时间光照后 TCH 溶液中中间降解产物的质荷比。分别检测到质荷比 (m/z) 为 475、461、438、431、416、364、340、338、309、293、210、193、175、142、135、114 等一系列中间降解产物, 依此可以推断 TCH 的可能降解途径。如图 11 所示, TCH 的反应路径有 3 条: 脱甲基生成中间产物 P1 ($m/z=431$) 和 P2 ($m/z=416$),

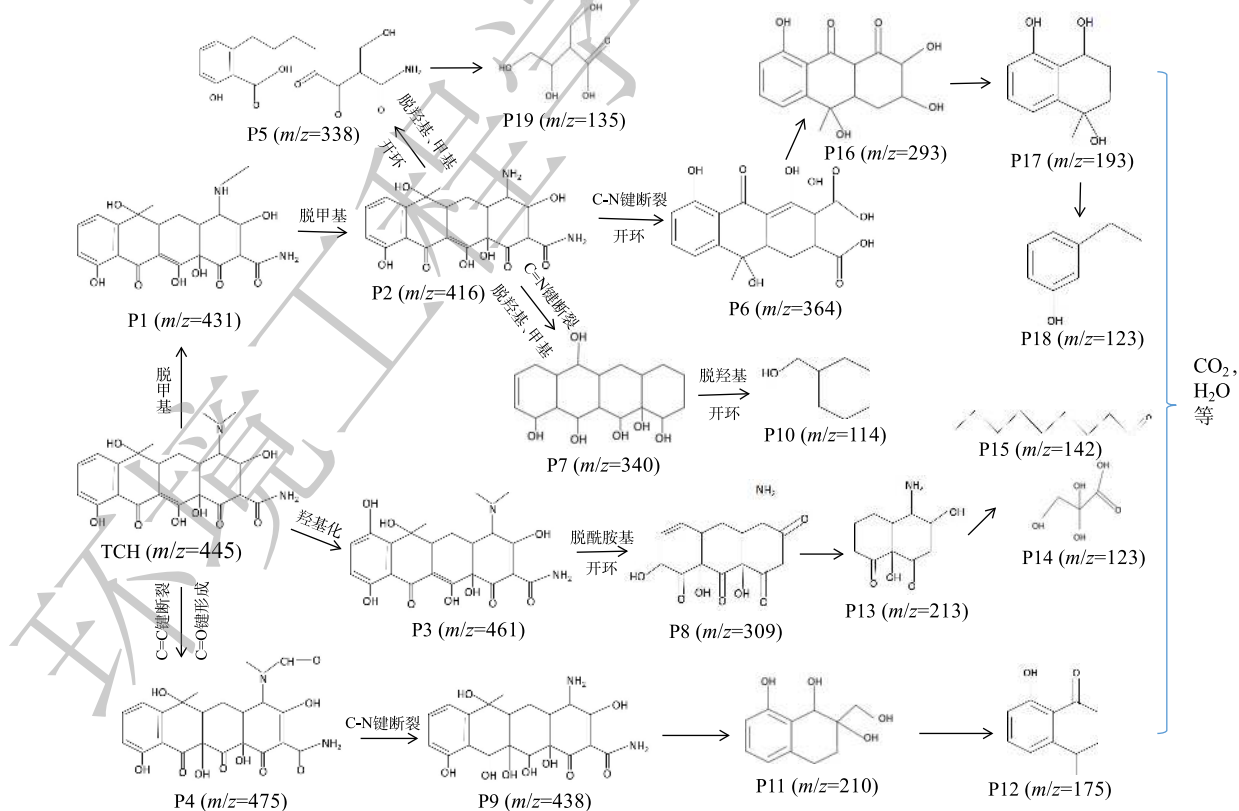


图 11 光催化降解过程中 TCH 可能的降解途径

Fig. 11 Possible degradation pathways of TCH during photocatalytic degradation process

羟基化生成中间产物 P3($m/z=461$)，碳-碳双键断裂和碳-氧双键形成，生成中间产物 P4($m/z=475$)；产物 P2 会进一步发生脱甲基、脱羟基、开环、碳-氮键断裂等过程形成产物 P5($m/z=338$)、P6($m/z=364$)、P7($m/z=340$)；产物 P3 会发生脱酰胺基、开环等过程形成产物 P8($m/z=309$)。产物 P4 的碳-氮键断裂形成 P9($m/z=438$)。最后，上述中间产物会被进一步氧化成小分子有机物、CO₂ 和 H₂O 等。

3 结论

1) 制备的海胆状 TiO₂ 微球和 TiO₂/ZnO 复合微球具有较大的比表面积和适宜的介孔分布，对 TCH 均具有良好的吸附能力。

2) 60 mg 六水合硝酸锌与 0.2 g TiO₂ 微球混合制备的复合微球 (TZ60) 具有最佳的光催化降解性能，对 TCH 的去除率最高，且其光降解过程的反应速率常数最大。

3) 在催化剂 TZ60 用量为 0.5 g·L⁻¹ 的条件下，经过 4 h 紫外光照射后，对初始质量浓度为 100 mg·L⁻¹ 的 TCH 的去除率和矿化率分别为 99.3% 和 41.4%；反应中，TCH 被降解为小分子有机物或矿化为 CO₂、H₂O 等无机物，其中 h⁺和·O₂是主要活性物质。

参考文献

- [1] CAO Y, XIAN Y L, QIAN L C, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by novel porous hollow cube ZnFe₂O₄[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 364: 794-800.
- [2] 郑佩, 秦昉, 白波, 等. TiO₂@碳纳米管吸附去除盐酸四环素[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(8): 3615-3623.
- [3] WANG H, WU Y, FENG M B, et al. Visible-light-driven removal of tetracycline antibiotics and reclamation of hydrogen energy from natural water matrices and wastewater by polymeric carbon nitride foam[J]. *Water Research*, 2018, 144: 215-225.
- [4] 刘洋, 高生旺, 王丽君, 等. 多孔MoS₂/g-C₃N₄ 材料对水环境中四环素的降解[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(4): 818-825.
- [5] RASHEED H U, LV X M, WEI W, et al. Synthesis and studies of ZnO doped with g-C₃N₄ nanocomposites for the degradation of tetracycline hydrochloride under the visible light irradiation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(3): 103152.
- [6] PANG Y X, KONG L J, LEI H Y, et al. Combined microwave-induced and photocatalytic oxidation using zinc ferrite catalyst for efficient degradation of tetracycline hydrochloride in aqueous solution[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 93: 397-404.
- [7] SAITOH T, SHIBATA K, OHTANI Y, et al. Rapid removal of tetracycline antibiotics from water by coagulation-flotation of sodium dodecyl sulfate and poly(allylamine hydrochloride) in the presence of Al(III) ions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 187: 76-83.
- [8] XU R, YANG Z H, WANG Q P, et al. Rapid startup of thermophilic anaerobic digester to remove tetracycline and sulfonamides resistance genes from sewage sludge[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 788-798.
- [9] YAN X, QIN J, NING G T, et al. A novel poly(triazine imide) hollow tube/ZnO heterojunction for tetracycline hydrochloride degradation under visible light irradiation[J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30(2): 359-365.
- [10] SONG J, SUN G, YU J Y, et al. Construction of ternary Ag@ZnO/TiO₂ fibrous membranes with hierarchical nanostructures

- and mechanical flexibility for water purification[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 468-475.
- [11] ZHENG X, LI D Z, LI X F, et al. Construction of ZnO/TiO₂ photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168-169: 408-415.
- [12] ZHANG H N, LI Y F, WANG J Z, et al. An unprecedented hydride transfer pathway for selective photocatalytic reduction of CO₂ to formic acid on TiO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 284: 119692.
- [13] LI X, YU J G, JARONIEC M. Hierarchical photocatalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(9): 2603-2636.
- [14] FAN Z H, MENG F M, ZHANG M, et al. Solvothermal synthesis of hierarchical TiO₂ nanostructures with tunable morphology and enhanced photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 298-305.
- [15] YU X, ZHAO Z H, ZHANG J, et al. One-step synthesis of ultrathin nanobelts-assembled urchin-like anatase TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalysis[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(1): 129-136.
- [16] GUO Z Y, WANG Q, SHEN T, et al. Synthesis of 3D CQDs/urchin-like and yolk-shell TiO₂ hierarchical structure with enhanced photocatalytic properties[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(5): 5858-5865.
- [17] GUO Q, ZHOU C Y, MA Z B, et al. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1901997.
- [18] LIAO Y L, YUAN B T, ZHANG D N, et al. Fabrication of heterostructured metal oxide/TiO₂ nanotube Arrays prepared via thermal decomposition and crystallization[J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(16): 10249-10256.
- [19] YU B, MENG F M, KHAN M W, et al. Synthesis of hollow TiO₂@g-C₃N₄/Co₃O₄ core-shell microspheres for effective photooxidation degradation of tetracycline and MO[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13133-13143.
- [20] 苏海英, 王盈霏, 王枫亮, 等. g-C₃N₄/TiO₂复合材料光催化降解布洛芬的机制[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(1): 195-202.
- [21] ZHANG Y, CUI W Q, AN W J, et al. Combination of photoelectrocatalysis and adsorption for removal of bisphenol A over TiO₂-graphene hydrogel with 3D network structure[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 36-46.
- [22] SHENG Y Q, WEI Z, MIAO H, et al. Enhanced organic pollutant photodegradation via adsorption/photocatalysis synergy using a 3D g-C₃N₄/TiO₂ free-separation photocatalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 287-294.
- [23] QIAO D S, LI Z H, DUAN J Y, et al. Adsorption and photocatalytic degradation mechanism of magnetic graphene oxide/ZnO nanocomposites for tetracycline contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125952.
- [24] WANG J, WANG G H, WEI X H, et al. ZnO nanoparticles implanted in TiO₂ macrochannels as an effective direct Z-scheme heterojunction photocatalyst for degradation of RhB[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456: 666-675.
- [25] KAYACI F, VEMPATI S, OZGIT-AGUN C, et al. Selective isolation of the electron or hole in photocatalysis: ZnO-TiO₂ and TiO₂-ZnO core-shell structured heterojunction nanofibers via electrospinning and atomic layer deposition[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(11): 5735-5745.
- [26] LI Y, ZHOU Y S, WANG Y, et al. Au nanoparticle-decorated urchin-like TiO₂ hierarchical microspheres for high performance dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 293: 230-239.
- [27] WANG N, LI X Y, HOU Y, et al. Synthesis of ZnO/TiO₂ nanotube composite film by a two-step route[J]. *Materials Letters*,

2008, 62: 3691-3693.

- [28] LIAO Y L, ZHANG K B, WANG X Y, et al. Preparation of ZnO@TiO₂ nanotubes heterostructured film by thermal decomposition and their photocatalytic performances[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 8064-8070.

(责任编辑: 曲娜)

Synthesis and photocatalytic performance of urchin-like TiO₂/ZnO microspheres

CHENG Jun¹, LI Yuan¹, WANG Guoshu¹, ZHANG Huigui¹, GUO Zhiqiang^{2,*}, ZHOU Ru³, XU Jinzhang³

1. School of Electronic Science & Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

2. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

3. School of Electrical Engineering and Automation, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

*Corresponding author, E-mail: guozq@hfut.edu.cn

Abstract In order to improve the performance of TiO₂ photocatalysts, urchin-like TiO₂/ZnO microspheres were prepared by K₂TiO(C₂O₄)₂ and Zn(NO₃)₂·6H₂O via a facile two-step hydrothermal method. The crystal structure, element composition, surface morphology and specific surface area of as-prepared microspheres were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and gas adsorption apparatus. Furthermore, the photocatalytic property of prepared microspheres was investigated by degrading the tetracycline hydrochloride (TCH) solution under the irradiation of 300 W Xenon lamp. Moreover, the effect of ZnO content in the composite microspheres on the photocatalytic performance was investigated, and the active species were detected and identified by different kinds of radical scavengers. The results showed that the prepared urchin-like microspheres had large specific surface area and suitable mesoporous distribution, and good adsorption capacity toward TCH, which laid a foundation for their high photocatalytic degradation performance on TCH degradation. The TiO₂/ZnO microspheres (TZ60) synthesized by 60 mg Zn(NO₃)₂·6H₂O and 0.2 g TiO₂ microspheres had the best photocatalytic activity. After 4 hours illumination, the final removal rate and mineralization rate of TCH with initial concentration of 100 mg·L⁻¹ could reach 99.3% and 41.4%, respectively. TCH was photodegraded into small molecule organics or mineralized into CO₂, H₂O and so on, and h⁺ and ·O₂⁻ were the main active species during photodegradation process.

Keywords hydrothermal method; urchin-like microsphere; TiO₂/ZnO composite; tetracycline hydrochloride; photocatalytic degradation