

C/TiO₂核壳催化剂的构筑及光催化降解罗丹明B性能研究

张 乐, 李 勇*, 任 帆, 高佳琦, 赵亚丽

晋中学院材料科学与工程系, 山西 晋中

收稿日期: 2025年3月16日; 录用日期: 2025年4月9日; 发布日期: 2025年4月18日

摘 要

环境污染与能源短缺已严重影响到人类的可持续发展。本文通过简单的葡萄糖水热和煅烧工艺, 设计和构建具有优异性能的C/TiO₂核壳光催化材料, 并考察其光催化降解罗丹明B (RhB)的性能。采用SEM、TEM和XRD测试手段表征催化剂的微观形貌与结构。结果表明: 可见光照射250 min, C/TiO₂催化剂可降解98.5%的RhB, 降解动力学速率常数达到0.0153 min⁻¹。本工作为光催化高效降解有机污染物提供了新的思路。

关键词

光催化剂, 核壳结构, 降解, 罗丹明B

Construction of Core-Shell C/TiO₂ Catalyst and Their Study on Photocatalytic Degradation of RhB

Le Zhang, Yong Li*, Fan Ren, Jiaqi Gao, Yali Zhao

Department of Materials Science and Engineering, Jinzhong University, Jinzhong Shanxi

Received: Mar. 16th, 2025; accepted: Apr. 9th, 2025; published: Apr. 18th, 2025

Abstract

Environmental pollution and energy shortages have seriously affected the sustainable development of humanity. This paper designs and constructs C/TiO₂ core-shell photocatalytic materials with

*通讯作者。

文章引用: 张乐, 李勇, 任帆, 高佳琦, 赵亚丽. C/TiO₂核壳催化剂的构筑及光催化降解罗丹明B性能研究[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(2): 205-213. DOI: 10.12677/amc.2025.132023

excellent performance through simple glucose hydrothermal and calcination processes, and investigates their photocatalytic degradation performance of Rhoda mine B (RhB). The microstructure and morphology of the catalysts were characterized using SEM, TEM, and XRD testing methods. The results showed that under visible light irradiation for 250 min, the C/TiO₂ catalyst could degrade 98.5% of RhB, and the degradation kinetics rate constant reached 0.0153 min⁻¹. This work provides a new approach for the efficient photocatalytic degradation of organic pollutants.

Keywords

Photocatalyst, Core-Shell Structure, Degradation, RhB

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在社会经济迅速发展的同时,也带来了能源与环境问题。利用太阳能光催化降解污染物、分解水制氢、还原二氧化碳和有机化合物合成是一种较为理想的方法[1]-[3]。TiO₂具有高稳定性、高催化活性和简单易制备等特点,是一种极具应用前景的光催化材料。但是,由于TiO₂的带隙较宽、光响应范围较窄、光量子效率较低,限制了它的实际应用。将碳与TiO₂结合形成复合结构是提高其光催化活性的重要手段[4]。另外,通过对TiO₂进行掺杂,可以有效地增强TiO₂的可见光响应[5]。TiO₂基光催化材料因其化学稳定性好、光利用率高、形貌、结构、种类和组成多样等特点,已被用于光解水产氢、光催化CO₂的资源化等能源领域以及光降解、水处理等环境领域,并被广泛应用于人们的日常生活中[6]。通过对TiO₂的结构与性质的调控,可以实现对其光催化活性的调控,从而提高其光催化性能。

目前,TiO₂材料在半导体光催化中的应用还存在以下问题:1)TiO₂的宽带隙限制了其对太阳光的吸收;2)由于光生电子-空穴的分离效率较低(复合严重),从而进一步降低了光子的利用率;3)催化剂的比表面积较小,其活性位点较少,导致催化剂和反应物之间的反应效率较低。针对上述问题,拟开展TiO₂材料的结构与形貌调控,以此改善其光催化降解活性。特别是通过在原始催化剂上沉积一个薄壳,形成核壳结构,可有效地抑制催化剂颗粒高温处理过程中的烧结。除了提高稳定性外,核壳催化剂相对于单组分催化剂的另一个显著优势是核壳材料之间相互作用的协同效应[7][8]。在课题前期研究中,通过调控C@TiO₂的微纳米结构,可实现出色的热积聚能力和光催化活性[9]-[13]。基于此,本文通过简单的葡萄糖水热和煅烧工艺,设计和构建具有优异的C/TiO₂核壳光催化材料,选取有机污染物罗丹明B(RhB)作为降解对象,对催化剂形貌与结构、光催化降解RhB性能及机理进行探究。本工作为TiO₂基环保功能材料的设计提供灵感。

2. 实验

2.1. 试剂

葡萄糖(C₆H₁₂O₆·H₂O,分析纯)购于天津市东丽区天大化学试剂厂,钛酸四丁酯(TBOT,分析纯)和无水乙醇(C₂H₅OH,分析纯)购于天津市致远化学试剂有限公司,罗丹明B(RhB)和普通氧化钛(分析纯)购于麦克林试剂。实验室自制去离子水。

2.2. 核壳催化剂制备

C/TiO₂ 核壳结构催化剂采用经典硬模板法制备而成。主要分三步，其合成过程示意图如图 1 所示，1) 水热法制备碳球模板：7.6 g 葡萄糖在剧烈搅拌下与 60 mL 去离子水相混合，将得到的溶液转移至 100 mL 的聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜，放入鼓风干燥箱中，并在 180℃ 下维持 12 h。冷却至室温后，通过离心、超声处理收集棕色产物并用去离子水和乙醇洗涤数次，最后在 50℃ 真空干燥 12 h 得到碳球产物。2) C/TiO₂ 前驱体制备：在超声振动条件下，将 0.1 g 碳球粉末分散到 50 mL 无水乙醇中，然后加入 2 mL 钛酸四丁酯(TBOT)剧烈搅拌 1 h。随后在连续搅拌下将 60 mL 去离子水滴入悬浮液中，再搅拌 12 h 以完成反应。将所得产物离心并用去离子水和乙醇洗涤数次，并在 50℃ 下真空干燥 12 h 后得到含有 TiO₂ 前驱体的碳球，即为 C/TiO₂ 前驱体。3) 惰性气氛(Ar)煅烧 C@TiO₂ 前驱体：将得到的前驱体放入带盖的坩埚中，在 Ar 气氛中 500℃ 煅烧 3 h 得到 C/TiO₂ 核壳催化剂。

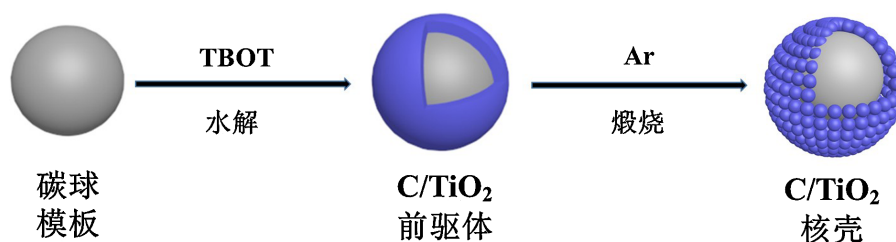


Figure 1. Schematic diagram of C/TiO₂ core-shell composite
图 1. C/TiO₂ 核壳复合材料的合成示意图

2.3. 表征测试

采用场发射扫描电子显微镜对 C/TiO₂ 复合材料的形貌和微观结构进行分析。X 射线衍射仪用于鉴定样品物相。使用分光光度计进行紫外-可见(UV-vis)漫反射光谱测试，以分析样品的光学性质。光电化学相关测试在电化学工作站上进行的。光源为装配有 AM 1.5G 滤光片(模拟太阳光)和 420 nm 截止滤光片(模拟可见光)的 300 W 氙灯，使用光功率计调整光强为 100 mW·cm⁻²。采用标准的三电极体系，包括将催化剂旋涂到 FTO 导电玻璃(SnO₂:F)上作为工作电极、Pt 片作为对电极以及饱和甘汞电极(SCE)为参比电极，电解液为 0.5 M 的 Na₂SO₄ 水溶液。

2.4. 光催化降解罗丹明 B 性能评价

光催化降解有机染料罗丹明 B(RhB)，将 10 mg 制备的样品和 50 mL RhB 溶液(10 mg·L⁻¹)放入 100 mL 石英烧杯中。在光照之前，将混合溶液置于黑暗环境中搅拌使其达到吸附-解吸平衡。光源选择同光电化学测试，在可见光照射下并配合循环水系统，每隔 50 min 取出约 3 mL 的混合溶液，并以 10,000 rpm 高速离心 6 min，而后取上清液通过紫外-可见分光光度计测量 RhB 溶液浓度，RhB 的最大吸收波长为 554 nm。RhB 降解速率常数按以下公式计算：

$$-\ln(C_t/C_0) = kt \quad (1)$$

其中 k 为 RhB 溶液的表现速率常数， C_t 和 C_0 分别为 RhB 溶液的反应浓度和初始浓度。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂形貌结构

采用经典的硬模板法来制备 C/TiO₂ 核壳结构催化剂。在初始步骤中，碳球是葡萄糖经水热反应的芳

构化过程所制备而成,制得的碳球粒径均匀且大小可控,同时具有优良的亲水性以及表面富含含氧官能团($-\text{OH}$ 和 $\text{C}=\text{O}$);随后,经过钛酸四丁酯(TBOT)与含氧官能团的水解缩合反应,在碳球表面上就会形成大量的 TiO_2 (前驱体),而且两者形成了紧密接触的界面;最后,优化煅烧工艺,在惰性气氛中煅烧形成 C/TiO_2 实心球,增加了 TiO_2 壳的结晶度,有利于提高光催化活性。通过 SEM 和 TEM 表征碳球和典型的 C/TiO_2 的形貌,如图 2 所示。由图 2(a)可知,合成的碳球模板尺寸大小分布均匀,表面光滑;经碳球与 TBOT 水解缩合反应后,球体的直径显著增大(图 2(b)),表明碳球表面包覆了 TiO_2 前驱体层;最后通过惰性 Ar 气氛煅烧处理后,样品(图 2(c))呈现出高度规则的球形且粗糙的表面,表面形成了 TiO_2 小晶粒,表明煅烧处理后, TiO_2 的结晶度显著提高。另外,碳球在 Ar 气氛中没有分解,保持了结构的稳定性。在 TEM 下复合材料样品(图 2(d))呈类球形,可能是由于表面 TiO_2 小晶粒间的团聚造成的。

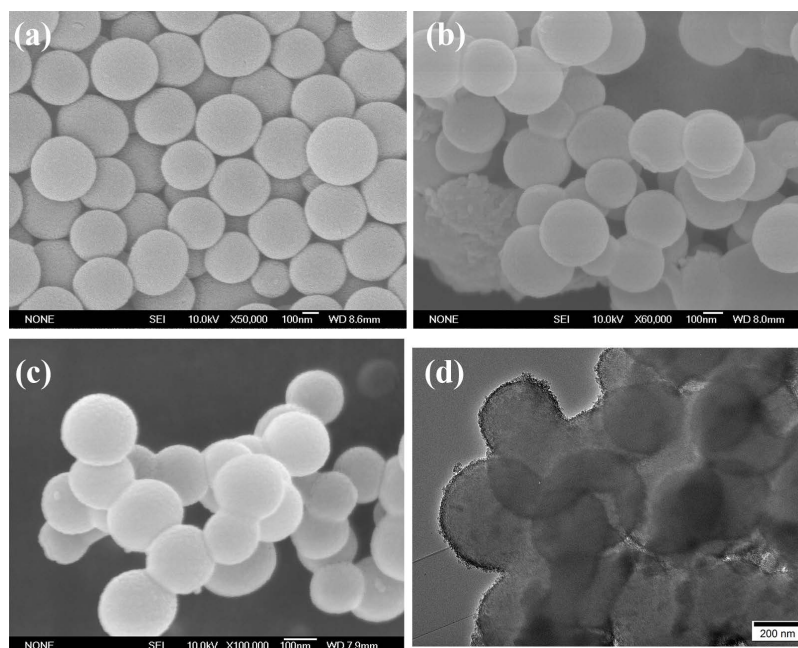


Figure 2. SEM images of (a) Carbon spheres; (b) C/TiO_2 precursor; (c) C/TiO_2 core-shell structure; (d) TEM image of C/TiO_2

图 2. (a) 碳球; (b) C/TiO_2 前驱体; (c) 核壳结构 C/TiO_2 的 SEM 图; (d) C/TiO_2 的 TEM 图

图 3 是碳球、 TiO_2 和 C/TiO_2 的 XRD 衍射图。由图可知,在 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 36.9° 、 37.9° 、 38.6° 、 48.0° 、 53.9° 、 55.1° 和 62.1° 处的特征衍射峰分别归属于锐钛矿相(101)、(103)、(004)、(112)、(200)、(105)、(221)和(213)晶面[14],说明形成了单一的锐钛矿相,不存在其他杂相且碳为非晶态。且随着煅烧时间的增加,XRD 衍射峰的强度增加,可能是由于 TiO_2 核壳结构中含碳物质的屏蔽作用降低以及 TiO_2 的晶粒生长而引起的,这表明煅烧时间的变化对 TiO_2 的结晶度有着明显的正向作用。

3.2. 光催化性能分析

以罗丹明 B (RhB)为目标污染物,通过在可见光照射下监测其光催化降解活性来评估 C/TiO_2 在光催化反应中的潜在应用价值。在光照射之前,首先需要在黑暗环境中考察催化剂对 RhB 的吸附性能,达到吸附和脱附平衡,如图 4 所示。 C/TiO_2 催化剂显示出比碳球和 TiO_2 更优异的吸附性能,可能是由于 C/TiO_2 前驱体经煅烧后,其碳球核与 TiO_2 壳间形成较多的纳米孔洞,增加了 RhB 的吸附位;再加上其自身对 RhB 的亲合力较大,故其吸附能力也较高。

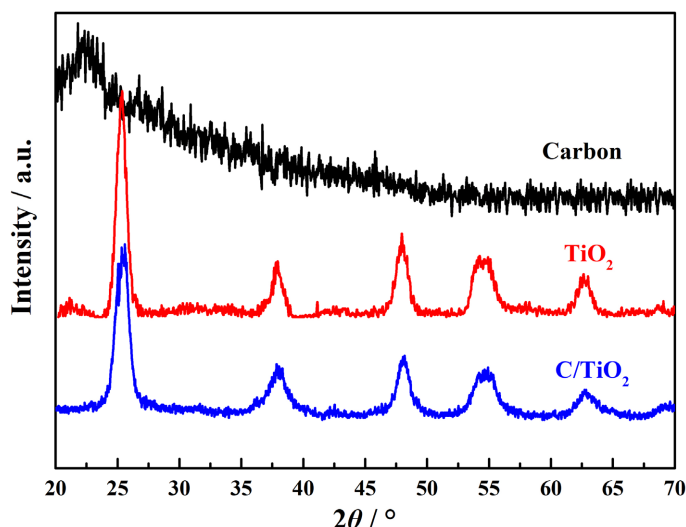


Figure 3. XRD patterns of the Carbon spheres, TiO_2 and C/TiO_2

图 3. 碳球、 TiO_2 和 C/TiO_2 的 XRD 图

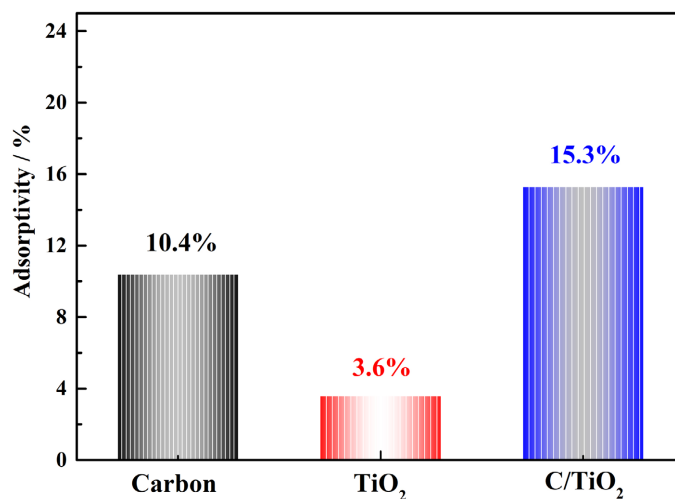


Figure 4. Comparison of adsorption capacity of TiO_2 , C and C/TiO_2 core-shell composites for RhB

图 4. 碳球、 TiO_2 和 C/TiO_2 核壳复合材料对 RhB 的吸附能力对比

图 5 是在可见光照射下 C/TiO_2 和 TiO_2 及碳球的反应时间与 RhB 浓度的变化曲线。由图可知, C/TiO_2 表现出最高的光催化降解活性, 在 250 min 内对 RhB 的降解率达到 98.5%, 而 TiO_2 在 300 min 内对 RhB 的降解率只有 21.5%, 碳球的降解率为 66.7%。此外, 研究不同催化剂在不同时间对罗丹明 B 光催化降解的反应动力学, 其中 C/TiO_2 的准一级动力学速率常数 k 为 0.0153 min^{-1} , 也远高于 TiO_2 (0.0007 min^{-1}) 以及碳球(0.0035 min^{-1}), 对比其他同体系 TiO_2 基光催化剂[10], 展现出一定的降解优势。 C/TiO_2 催化剂较高的光催化活性可能源自其高的结晶度和大的比表面积。

3.4. 光催化机制分析

众所周知, 可见光区域的广泛吸收能够促进太阳能的有效利用, 通过紫外-可见漫反射(UV-vis DRS)光谱来揭示 C/TiO_2 复合材料的光响应, 如图 6 所示。从其图中可看出, 碳球在紫外光和可见光区都有光吸收, 而 TiO_2 为本征吸收, 吸收带边约为 380 nm, 故只在紫外光区有光吸收, 而紫外光占比又很小, 故

其捕获光能力很低。但是 C/TiO₂ 的吸收带边在 400 nm 处, 可在紫外光和部分可见光区存在光吸收[15]。由此得知, 与 TiO₂ 相比, 碳球核的引入能够增强其可见光吸收。

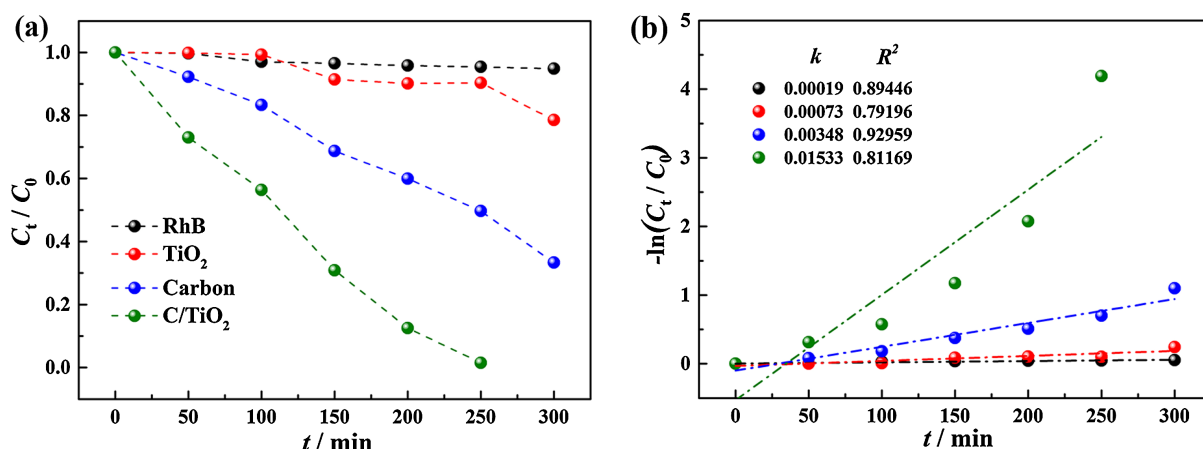


Figure 5. (a) RhB degradation curve under visible light irradiation and (b) the corresponding kinetic constant of RhB degradation with TiO₂, C and C/TiO₂ core-shell composites

图 5. TiO₂、碳球和 C/TiO₂ 核壳复合材料在可见光照射下催化降解罗丹明 B 的(a)光催化活性图以及(b)对应的动力学曲线

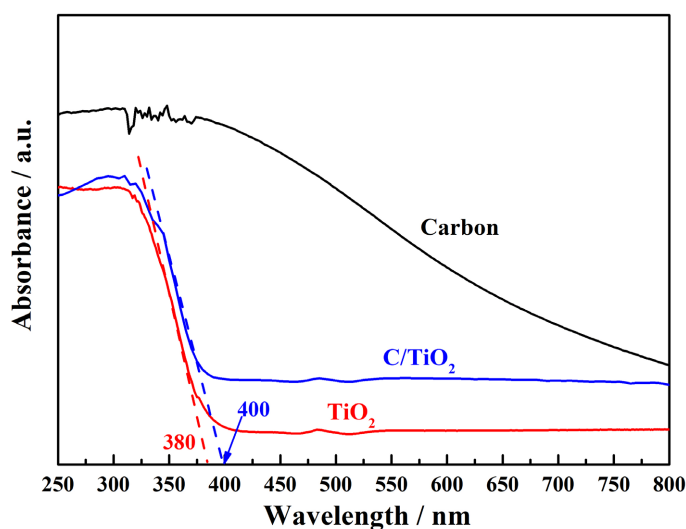


Figure 6. UV-vis DRS absorption spectra of the Carbon spheres, TiO₂ and C/TiO₂

图 6. 碳球、TiO₂ 和 C/TiO₂ 的紫外 - 可见漫反射光谱图

为了研究太阳光照射下复合材料中光生载流子的产生和分离效率, 对样品测试其光电流, 如图 7 所示。所有样品都表现出敏感的光电流响应。其中, 碳球的光电流仅为 $1.53 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, TiO₂ 的光电流为 $4.48 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而 C/TiO₂ 的光电流高达 $10.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 几乎是碳球的 7 倍, TiO₂ 的 2 倍左右。C/TiO₂ 显示出最强的光电流响应, 表明其光生电子的寿命最长, 并提高了体系中的电子 - 空穴分离效率。

同时, 通过电化学阻抗谱(EIS)分析(图 8), 以研究其电荷动力学。在电荷迁移过程中, 若阻力越小, 则电荷的迁移效率也就越高。EIS 在高频和中频区域显示半圆弧, 分别对应于电极/电解质界面处的溶液电阻(R_s)和电荷转移电阻(R_{ct})。显然, C/TiO₂ 和 TiO₂ 的半圆直径远小于碳球的半圆直径, 这表明 C/TiO₂ 具有优异的电荷转移能力。

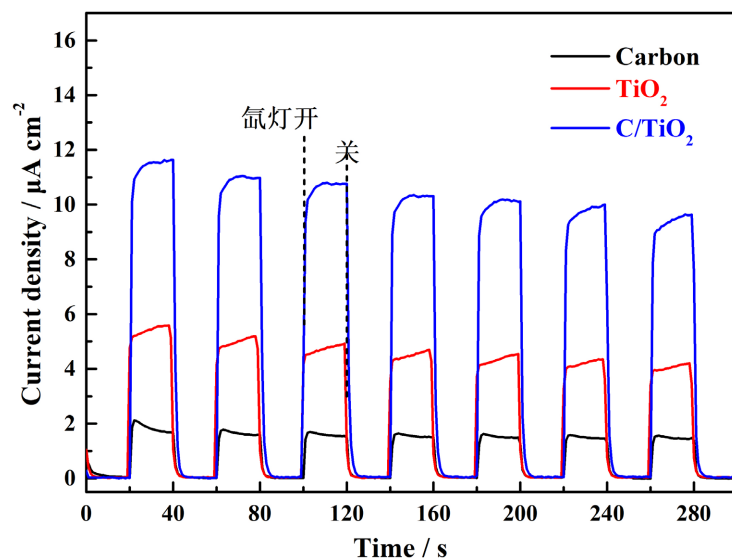


Figure 7. Transient photocurrent responses of C, TiO₂ and C/TiO₂ composites
图 7. 碳球、TiO₂ 和 C/TiO₂ 复合材料的瞬态光电流响应

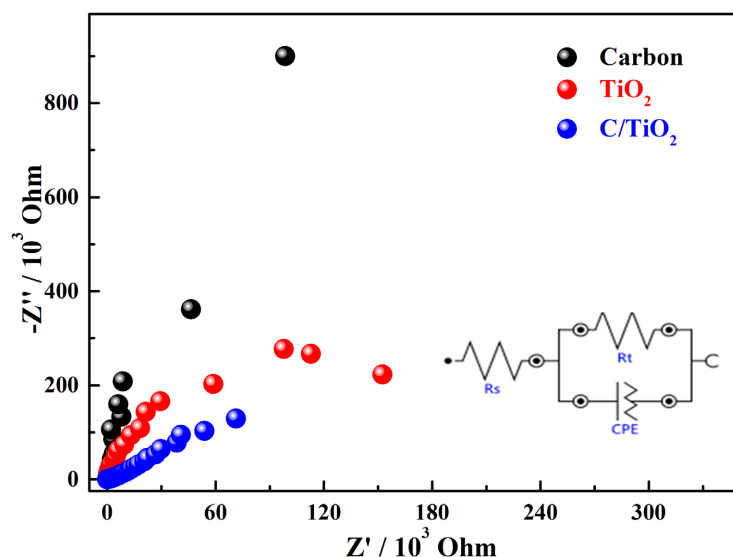


Figure 8. EIS plots of C, TiO₂ and C/TiO₂ composites (inset: equivalent circuit model)
图 8. 碳球、TiO₂ 和 C/TiO₂ 复合材料的 EIS 图(插图: 等效电路模型)

图 9 为 C/TiO₂ 的电荷转移和光催化降解 RhB 的可能机制, 将碳球封装在 TiO₂ 壳中以构建具有高比表面积和强光散射能力的 C/TiO₂ 核壳结构可能是提高光催化活性的合适策略。一方面, TiO₂ 只能吸收紫外光, 而碳球则可吸收紫外光、可见光以及 NIR 光。当可见光照射 C/TiO₂ 时, 碳球核就可以同步吸收 TiO₂ 壳表面近场的入射光与散射光, 产生较多的光生载流子。由于碳球的光热效应, 高能热电子被转移到 TiO₂ 壳的 CB 以驱动表面还原反应, 而位于碳球的 HOMO 能级处的空穴直接氧化 RhB。在载流子传输过程中, 由于电子-空穴的复合作用, 使吸附于半导体表面的 RhB 被 VB 的空穴氧化, 而未复合的电子又迅速与半导体表面的 O₂ 作用产生超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)。 $\cdot\text{O}_2^-$ 与有机污染物发生反应, 将其矿化。另一方面, 碳球光热激发产生的热量积累可以进一步加速水中溶解氧的活化过程。其中, 碳球核和 TiO₂ 壳之间的异质结界面为电荷转移和分离过程提供了更自由的路径, 最终提高了光催化降解 RhB 的效率。

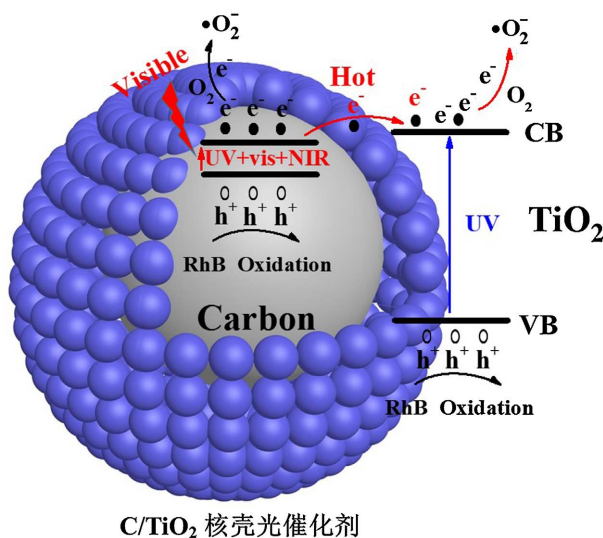


Figure 9. The possible charges transfer and photocatalytic degradation RhB mechanism of C/TiO₂
图 9. C/TiO₂ 可能的电荷转移及光催化降解 RhB 机理

4. 结论

利用经典碳球模板,采用表面吸附和煅烧工艺合成了 C/TiO₂ 核壳结构复合材料。将碳与 TiO₂ 结合形成核壳结构,既促进了复合材料对太阳光的利用;又能够有效调控载流子行为,提高载流子的分离效率,用于可见光下对 RhB 的高效光催化降解。研究结果如下:

- 1) 利用葡萄糖水热法制备碳球;而后 TBOT 水解并与碳球表面官能团缩合以生成 C/TiO₂ 前驱体;最后,Ar 气氛煅烧构建 C/TiO₂ 核壳结构催化剂。
- 2) C/TiO₂ 核壳结构中 TiO₂ 壳和碳核的紧密接触所形成的异质结构能促进光生载流子的分离,有利于载流子传输。
- 3) 电子转移能够促进表面反应位点的活化,可见光照射 250 min 后 C/TiO₂ 催化剂可降解 98.5% 的 RhB,降解动力学速率常数为 0.0153 min⁻¹,与 TiO₂ 相比(0.0007 min⁻¹)提高了约 21 倍。

基金项目

感谢山西省应用基础研究计划青年科学研究项目(202203021212508);山西省大学生创新创业训练计划项目(20241142)和山西省高等学校教学改革创新项目(J20231228)的基金支持。

参考文献

- [1] 吴崇备, 汤佳鑫, 李璇, 等. 碳氮掺杂氧化钛光催化降解性能研究[J]. 化学与生物工程, 2025, 42(2): 24-31.
- [2] 吴鹏, 李绍元, 席风硕, 等. 钛基金属有机框架材料光催化分解水制氢的研究进展[J]. 稀有金属, 2023, 47(12): 1624-1641.
- [3] 王雪娇, 董隋颖, 戚克振, 等. 利用改性 g-C₃N₄ 光催化还原 CO₂ [J]. 物理化学学报, 2024, 40(12): 13-14.
- [4] 白春英. 活性炭/TiO₂/C₃N₄ 复合材料的制备及对罗丹明 B 的光催化降解[J]. 印染, 2024, 50(12): 1-5.
- [5] 李洁, 张佳, 陈连喜, 等. N 掺杂 TiO₂-Fe₂O₃/C 光催化剂的制备及其光催化降解性能研究[J]. 化工新型材料, 2025, 53(2): 210-214.
- [6] 吴丹, 刘伯振, 徐洲. 改性纳米 TiO₂ 的制备及光催化降解废水性能的研究[J]. 功能材料, 2025, 56(1): 1164-1170.
- [7] 岳全鑫, 郭瑞华, 王瑞芬, 等. 3D 核壳结构 NiMoO₄@CoFe-LDH 纳米棒的高效析氧及全解水性能研究[J]. 无机材料学报, 2024, 39(11): 1254-1266.

-
- [8] 刘雪慧, 兰瑛慧, 李林娜, 等. 核壳型 $\text{SiO}_2\text{@Cu-TiO}_2\text{@SiO}_2$ 催化剂用于 CO_2 羧化反应研究[J]. 中国科学: 化学, 2024, 54(10): 1888-1896.
- [9] 李勇, 高佳琦, 杜超, 等. Ni@C@TiO_2 核壳双重异质结的构筑及光热催化分解水产氢[J]. 化工学报, 2023, 74(6): 2458-2467.
- [10] Li, Y., Shen, Q.Q., Guan, R.F., *et al.* (2020) A C@TiO_2 Yolk-Shell Heterostructure for Synchronous Photothermal-Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 1025-1040. <https://doi.org/10.1039/c9tc05504e>
- [11] Li, Y., Xue, J.B., Shen, Q.Q., *et al.* (2021) Construction of a Ternary Spatial Junction in Yolk-Shell Nanoreactor for Efficient Photo-Thermal Catalytic Hydrogen Generation. *Chemical Engineering Journal*, **423**, Article ID: 130188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130188>
- [12] Li, Y., Chang, H., Wang, Z.F., *et al.* (2022) A 3D C@TiO_2 Multishell Nanoframe for Simultaneous Photothermal Catalytic Hydrogen Generation and Organic Pollutant Degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **609**, 535-546. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.052>
- [13] 张宏鹏, 李勇, 郝晓梦, 等. 中空 TiO_2 合成及光催化降解罗丹明 B 性能研究[J]. 材料科学, 2025, 15(1): 46-53.
- [14] 张瀚文, 习小明, 卓晓军, 等. $\text{TiO}_2\text{-CNTs}$ 复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 矿冶工程, 2024, 44(6): 151-155+162.
- [15] 王丹丹, 刘文强, 赵林, 等. 形貌调控及掺杂改性对 TiO_2 催化剂光催化性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2024, 53(5): 824-832+854.