

反应时间对氮掺杂板钛矿TiO₂的合成及光催化降解盐酸四环素的影响

姜敏俊, 胡景茹, 程刚*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2024年4月10日; 录用日期: 2024年5月6日; 发布日期: 2024年5月15日

摘要

光驱动抗生素降解是一种绿色、有效、应用广泛的技术。本工作在钛前驱体的基础上, 通过两步溶剂热法并改变后处理的反应时间成功制备了三种氮掺杂板钛矿TiO₂。详细研究了板钛矿纳米晶体的结构, 研究了不同合成方法对其光学性质和光催化降解活性的影响。采用XRD、SEM、XPS、DRS等手段对通过改变反应时间制备的N-B-TiO₂-3 h、N-B-TiO₂-6 h、N-B-TiO₂-12 h样品进行了表征。研究表明, 溶剂热处理时间的改变基本不会改变氮掺杂板钛矿TiO₂的形貌, 但是其光学吸收性质和能带结构发生明显变化。光催化降解盐酸四环素实验结果表明N-B-TiO₂-6 h具有相对较高的光催化活性, 主要归因于其具有最小的禁带宽度、最快的电荷分离效率以及最长的光生电子寿命。通过HRMS推测了盐酸四环素可能存在的光催化降解途径和机理。

关键词

板钛矿TiO₂, 四环素, 电荷分离, 降解路径

Reaction Time Impact on Photocatalytic Antibiotics Degradation of N-Doped Brookite TiO₂ Nanoparticles-Assembly

Minjun Jiang, Jingru Hu, Gang Cheng*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Apr. 10th, 2024; accepted: May 6th, 2024; published: May 15th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 姜敏俊, 胡景茹, 程刚. 反应时间对氮掺杂板钛矿TiO₂的合成及光催化降解盐酸四环素的影响[J]. 材料科学, 2024, 14(5): 602-613. DOI: 10.12677/ms.2024.145067

Abstract

Light-driven antibiotic degradation is a green, effective and widely used technology. On the basis of titanium precursor, three types of nitrogen-doped brookite TiO_2 were successfully prepared by a two-step solvothermal method and changing the reaction time of post-treatment. The structures of brookite nanocrystals were studied in detail, and the effects of different synthesis methods on their optical properties and photocatalytic degradation activities were studied. The N-B- TiO_2 -3 h, N-B- TiO_2 -6 h and N-B- TiO_2 -12 h samples prepared by changing the reaction time are characterized by XRD, SEM, XPS and DRS. The results show that the change of solvent heat treatment time does not change the morphology of nitrogen-doped brookite TiO_2 , but its optical absorption properties and energy band structure change significantly. The experimental results of photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride show that N-B- TiO_2 -6 h has relatively high photocatalytic activity, mainly due to its smallest band gap, fastest charge separation efficiency and longest photogenerated electron lifetime. The possible photocatalytic degradation pathway and mechanism of tetracycline hydrochloride are deduced by HRMS.

Keywords

Brookite TiO_2 , Tetracycline, Charge Separation, Degradation Pathway

Copyright © 2024 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

近些年来, 抗生素作为抗菌药物被广泛应用于人体医学当中[1], 在各类抗生素中, 四环素(TC)因其成本低、副作用小在全球抗生素产量中排名第二, 但是, 大多数的污水处理手段都不能有效去除 TC 并且随着越来越多的 TC 随着污水的排放进入到环境当中, 细菌的耐药性大大增强, 同时也增加了饮用水和食物污染的隐患[2] [3] [4]。寻找一种高效的光催化剂对 TC 进行有效的降解迫在眉睫, TiO_2 因其优异的化学稳定性、廉价、无毒、合适的氧化还原电位以及环境友好性而受到广大研究者的青睐[5] [6] [7]。

锐钛矿, 金红石, 板钛矿是自然界中 TiO_2 最常见的三种晶型, 其中锐钛矿在光催化领域的研究和应用最广泛且已相对成熟, 这是因为锐钛矿合成方式简单多样且容易在光催化中表现出较高的活性[8] [9]。而金红石是带隙最窄的 TiO_2 晶型, 大约在 3.0 eV, 但其往往表现出较低的光催化活性[10] [11], Matteo Monai [12]等人认为产生这一现象可能的原因是金红石中的电子阱深度太深, 虽然这使得金红石中的光生电子和空穴寿命增加了, 但是这也使得电子无法参与到氧化还原反应中, 从而导致整体活性较低。Di Paola [13]等人早在 2013 年就提出了一个观点: 在多相光催化中尽管板钛矿 TiO_2 在光催化反应中有时能表现出比其它 TiO_2 晶型更高的光催化活性, 但是板钛矿 TiO_2 的瓶颈是其合成过程的复杂性, 所以这使得板钛矿 TiO_2 成为研究最少的 TiO_2 晶型。后来, Matteo Monai [12]等人通过对板钛矿 TiO_2 不同的带隙和电子阱条件、表面反应性、晶体结构效应的深入研究证实了板钛矿的高催化活性是合理的。

然而, 单一的板钛矿 TiO_2 在光催化反应中仍存在一定的局限性, 通过在 TiO_2 中掺杂一些非金属元素来进一步缩小板钛矿 TiO_2 的带隙以增强其对太阳光的吸收一直是研究人员非常感兴趣的课题 [14]-[19]。Asahi [20]等人最早在 2001 年就发现在锐钛矿型 TiO_2 结构中, 与 C 或 S 掺杂相比, N 掺杂能

更加有效地缩小带隙。自那以后,研究者提出了许多将 N 掺杂引入 TiO₂ 的方法,首先就是将 NH₃ 气流经过热处理后掺杂到 TiO₂ 之中[21],该方法对实验仪器要求非常高且价格昂贵,适用范围并不广泛。近些年来,一些有机胺类化合物常被用作 N 掺杂的 N 源,经过一些简单的溶剂热反应[22]或热处理[15]后,可以成功将 N 掺杂引入到 TiO₂ 中。由于 N 的原子尺寸与 O 类似,所以在 N 掺杂的过程中可能形成 Ti-O-N 或 O-Ti-N-O 键[22] [23]。氮掺杂的引入还可以诱导周围原子进行重排,影响表面羟基的浓度并有利于电子空穴的分离和转移[15]。除此之外, O₂ 分子还可以在降解过程中通过催化剂产生的光生电子在催化剂表面变成超氧自由基·O₂⁻, ·O₂⁻ 在光催化降解体系中对污染物的毒性有很大的刺激作用,具有很高的光催化降解性能[24]。然而, ·O₂⁻ 与氮掺杂对于改善 TiO₂ 光催化降解活性的内在关系还有待进一步的研究。

结合综上所述内容以及本课题组前期的研究[25],以钛酸四丁酯(TBOT)为原料,经过多步溶剂热合成法得到了不同反应时间下的氮掺杂板钛矿 TiO₂ (N-B-TiO₂)光催化剂,通过一系列表征手段成功证明了 N-B-TiO₂ 的成功合成并通过改变反应时间改变了催化剂中的禁带宽度,获得了具有最佳光催化降解活性的光催化剂,对降解过程中参与反应的活性物种进行了研究,探索了 N 掺杂在促进光催化降解过程中的协同作用,最后还对 TC 降解过程中可能存在的降解路径进行分析,给出了两个四环素在光催化降解中可能得途径。本研究为制备板钛矿型 TiO₂ 光催化剂提供了一种有效的策略,为四环素的降解路径提供了有意义的参考。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

钛酸四丁酯(98%, TBT)购自中国阿拉丁试剂有限公司。乙二胺(分析纯, EDA)、异丙醇(分析纯, IPA)、乙二醇(分析纯, EG)、无水乙醇购自中国国药控股化学试剂有限公司,整个实验过程中使用到的水均为去离子水。

2.2. 材料的合成

氮掺杂板钛矿 TiO₂ (N-B-TiO₂)的制备:如图 1 所示,根据课题组较早的报道首先合成了乙醇酸氧钛前驱体。然后以乙醇酸氧钛前驱体为原料,采用水热法制备了 N-B-TiO₂。首先将 5 mL 钛酸四丁酯加入到含有 180 mL 乙二醇的圆底烧瓶中,超声分散后在 120°C 下回流 1 h,待冷却至室温后,用去离子水洗涤 5 次后用无水乙醇洗涤 1 次,将得到的沉淀在 60°C 下进行干燥,最后收集到的白色粉末状固体即为乙醇酸氧钛前驱体。再称取 0.5 g 所制备的乙醇酸氧钛前驱体,加入 30 mL 去离子水和 40 mL 乙二胺并超声至分散后转移至 100 mL 的聚四氟乙烯的高压反应釜中在 180°C 下反应 12 h。待冷却至室温后用去离子水洗涤 5 次,用无水乙醇洗涤 1 次,然后在鼓风干燥箱中 60°C 下烘干,将所得白色粉状固体继续与异丙醇、乙二醇和去离子水进行进一步的水热反应,将 0.1 g 所得白色粉状固体分散在 12 mL 异丙醇、12 mL 乙二醇和 0.4 mL 去离子水中并超声至均匀后转移至 50 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中于 185°C 分别反应 3 h、6 h、12 h,冷却至室温后用无水乙醇洗涤三次并在真空干燥箱中烘干,所得样品分别记为 N-B-TiO₂-3 h、N-B-TiO₂-6 h 和 N-B-TiO₂-12 h。

2.3. 材料的表征

首先采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker AXS D8 Discover X)对样品的组成成分和晶体结构进行分析。使用 X 射线能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha⁺)对样品的元素组成和价带变化进行了表征。在 JSM 2100 型电子显微镜上进行了扫描电子显微镜(SEM)和 EDX 分析,观察到了所得样品的表明形貌特征。采用紫外-可见漫反射光谱仪(UV/vis-DRS, UV-2550)对样品的光吸收进行了分析并计算了其禁带宽度。此外,还

使用电化学工作站(CHI 760E)对催化剂的光生电子的实际情况做了较为全面的检测。最后,使用高分辨率质谱(HRMS, Agilent qtof6550)对环丙沙星的降解过程进行检测,分析了可能存在的降解路径。

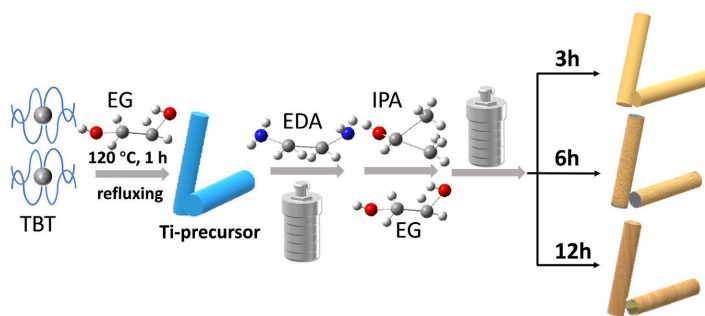


Figure 1. Scheme of synthesis of N-B-TiO₂
图 1. N-B-TiO₂ 合成示意图

2.4. 光催化降解活性评价

首先,将反应时间为 3 h, 6 h, 12 h 所制备的 N-B-TiO₂ 均称取 10 mg 装于 50 mL 石英管中,然后向其中加入 50 mL 100 mg/L 的盐酸四环素(TC-H)溶液并超声至分散。在光催化实验开始之前,先将上述体系置于暗处磁力搅拌 1 h 进行暗吸附从而达到吸附-脱附平衡。吸附完成后使用 300 W 氙灯模拟太阳光照射,每隔一定时间,用注射器去 2 mL 悬浊液于 5 mL 离心管中,光照总时长为 8 h。反应结束后,将所得悬浊液置于高速离心机进行离心,然后上清液使用紫外分光光度计(UV-PC 1900)检测吸光度,并计算不同时刻下对应的盐酸四环素的浓度,得到光催化过程中盐酸四环素的浓度随时间变化曲线,以此来评价通过不同反应时间所制备的 N-B-TiO₂ 的光催化降解能力。

3. 结果与讨论

图 2(a)为所制备样品的 X 射线衍射图谱(XRD),可以清楚的看到,所制备的三种不同反应时间的材料 N-B-TiO₂ 均与板钛矿 TiO₂ 标准卡片(JCPDS No. 15-875)相匹配,说明了板钛矿 TiO₂ 的成功制备。通过 XPS 对样品的组成成分和元素表面价态进行分析。如图 2(b)所示,可以观察到 Ti、O、N 三种元素的分布,证实了氮掺杂二氧化钛的成功制备。通过图 2(c)可以看出三种 N-B-TiO₂ 在 458.5 eV 和 464.2 eV 附近均有两个典型峰,分别是属于 N-B-TiO_{2-x} 的 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 峰,它也表明了氧空位 TiO₂ 晶格的形成。O 1s 的精细图谱如图 2(d)所示,在 529.7 eV 和 530.7 eV 处有两个明显的主峰,这两个峰分别对应晶格氧和羟基氧[26] [27] [28]。其中, N-B-TiO₂-6 h 的 Ti 2p 和 O 1s 的结合能均略微向更高的方向移动,这可能说明其存在更高一些的电子相互作用[29] [30] [31]。N 1s 的精细图谱如图 2(e)所示,根据峰拟合结果,所有样品的 N 1s 峰均由两个不同的结合态组成,分别位于 399 eV 和 401 eV 附近,401 eV 附近的峰归因于 O-Ti-N 键,这表示在板钛矿结构的间隙位置有一个 N 原子,而 399 eV 附近的峰与 N、O 结合的 N 原子有关[32]。

如图 3 所示,通过 SEM 对反应不同时间得到的 N-B-TiO₂ 的形貌结构进行了表征,通过扫描图像可以明显看出,三种不同反应时间的 N-B-TiO₂ 呈现出不同粗糙程度的棒状结构,其直径在 600 nm 左右,长度在 3 μm 左右。图 3(c)~(e)、图 3(h)~(j)、图 3(m)~(o)为所制备的三种 N-B-TiO₂ 的 EDS 图,可以清晰地看出 Ti、O、N 三种元素在样品中的均匀分布,这些结果也能够证明 N 掺杂的成功引入以及 N-B-TiO₂ 的成功制备。

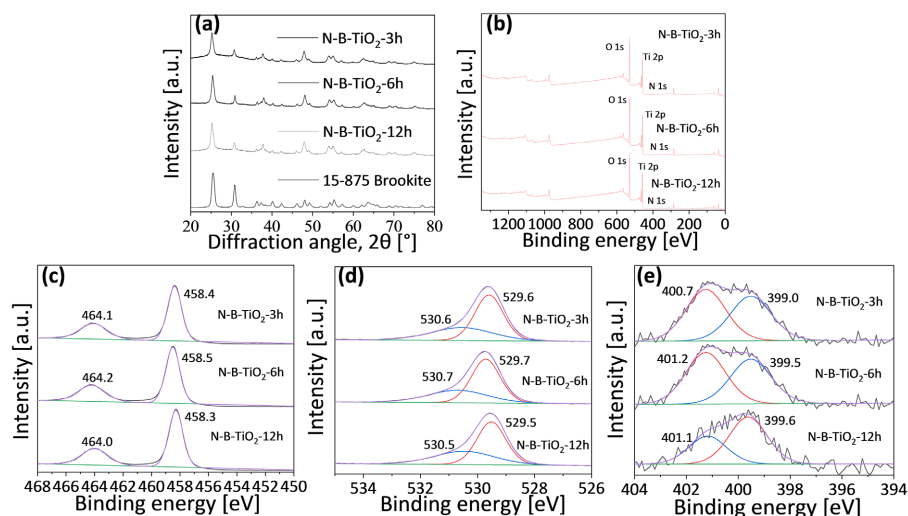


Figure 2. XRD patterns of N-B-TiO₂ at different reaction times(a), XPS survey(b), Ti 2p(c), O 1s(d) and N 1s(e) of N-B-TiO₂-3 h, N-B-TiO₂-6 h and TiO₂-12 h

图 2. 不同反应时间的 N-B-TiO₂ XRD 图谱(a); 不同反应时间的 N-B-TiO₂ 的 XPS 全谱图(b)和 Ti 2p(c)、O 1s(d)、N 1s(e) 的精细谱图

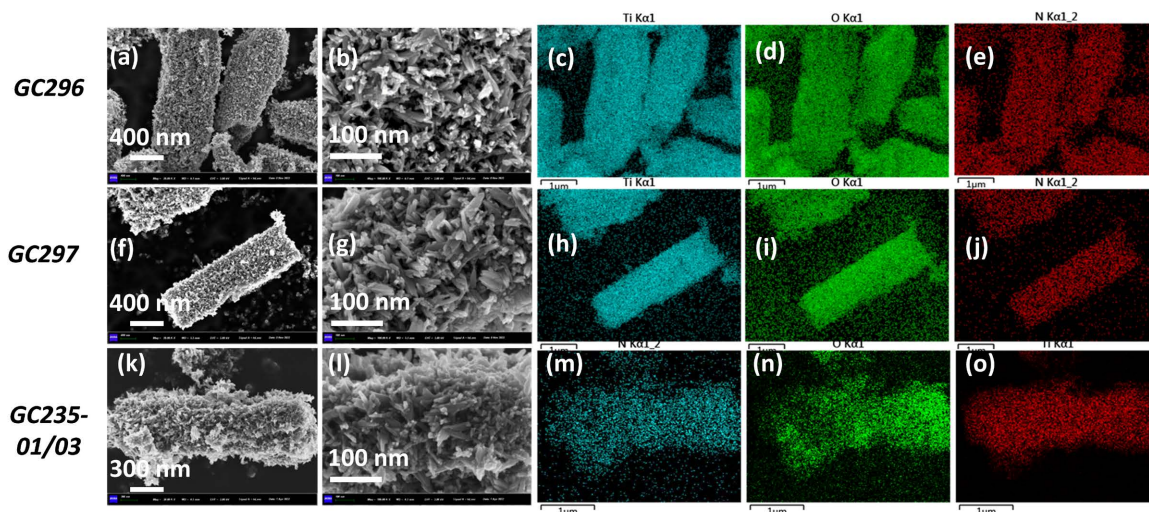


Figure 3. SEM diagram(a-b) and EDS diagram(c-e) of N-B-TiO₂-3 h; SEM(f-g) and EDS(h-j) of N-B-TiO₂-6 h; SEM(k-l) and EDS(m-o) images of N-B-TiO₂-12 h

图 3. N-B-TiO₂-3 h 的 SEM 图(a-b) 和 EDS 图(c-e); N-B-TiO₂-6 h 的 SEM 图(f-g) 和 EDS 图(h-j); N-B-TiO₂-12 h 的 SEM 图(k-l) 和 EDS 图(m-o)

使用紫外-漫反射吸收光谱(DRS)对所制备材料进行测定如图 4(a)所示, 可以观察到 N-B-TiO₂ 的吸收带边缘为 385 nm, 吸收带并不平坦, 这是由于氮掺杂所造成的[33], N-B-TiO₂-3 h 和 N-B-TiO₂-6 h 在可见光区表现出了更强的吸收。对 DRS 数据进行进一步 Tauc 公式变换得到所制备材料的禁带宽度(E_g)如图 4(b)~(d)所示, N-B-TiO_{2-x}-6h 具有最小的禁带宽度(3.16 eV), 说明其光生电子最容易收到光激发进行跃迁, 从而达到更高的光催化效率。

通过三个不同反应时间得到的 N-B-TiO₂ 的光催化降解性能由在室温常压下的光驱动盐酸四环素去除效率来进行评价。降解后的溶液经离心后通过紫外分光光度计进行检测。三种不同反应时间的

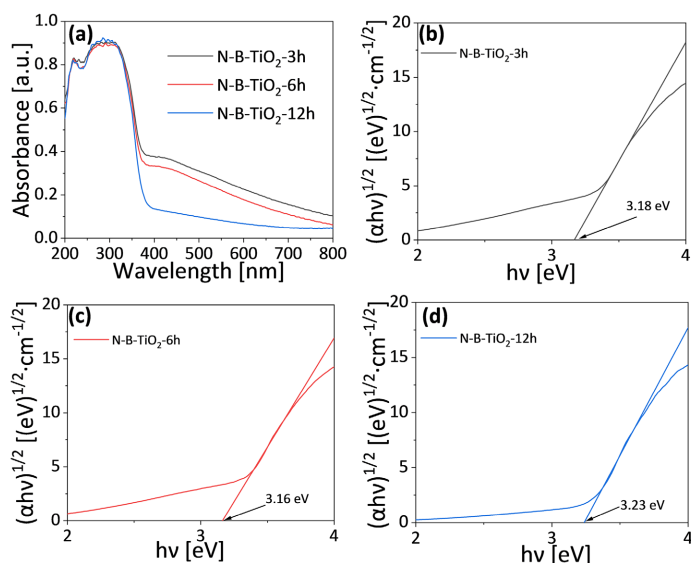


Figure 4. DRS(a) spectra and E_g (b)~(d) of N-B-TiO₂ with different reaction times

图 4. 不同反应时间的 N-B-TiO₂ 的 DRS 图谱(a), 禁带宽度 E_g 图谱(b)~(d)

N-B-TiO₂ 对盐酸四环素光催化降解的浓度 C_t/C_0 随时间变化曲线如图 5(a) 所示, C_t 和 C_0 分别为不同时刻和起始时刻的盐酸四环素的浓度, 可以明显看到三种 N-B-TiO₂ 的光催化活性明显不同且 N-B-TiO₂-6 h 在整个光催化降解过程中始终保持着最高的活性(达到了 71%)。图 5(b) 为基于图 5(a) 的数据绘制的盐酸四环素光催化降解的反应动力学曲线并且列出了三种材料的伪一级反应动力学常数 k 。可以观察到 N-B-TiO₂-6 h 为反应常数最高的一个, 为 0.00277。同时, 为了研究 N-B-TiO₂ 在盐酸四环素光催化降解过程中的主要活性成分, 采用 N-B-TiO₂-6 h 作为光催化剂, 在盐酸四环素溶液(100 mg/L 50 mL) 中进行捕获剂实验。在实验中, 使用甲醇(Methanol)、四氯化碳(CCl₄)、异丙醇(IPA)、氮气(N₂) 分别作为空穴(h^+)、电子(e^-)、羟基自由基($\cdot OH$)、超氧自由基($\cdot O_2^-$) 的捕获剂。如图 5(c) 所示, 在有甲醇和异丙醇存在的情况下盐酸四环素的降解率与普通状态下 N-B-TiO₂-6 h 的降解率几乎一样。而当有四氯化碳和氮气存在的体系下, 盐酸四环素的降解率都有不同程度的降低, 均远小于普通状态下的, 这表明了电子和超氧自由基是 N-B-TiO₂ 光催化降解盐酸四环素的主要活性成分。最后为了了解所制备材料的光催化稳定性和循环利用性, 采用 N-B-TiO₂-6 h 作为光催化剂进行连续的循环光催化降解实验, 每次降解完将催化剂离心回收并补充 50 mL 新鲜的盐酸四环素溶液, 如图 5(d) 所示, 在四次循环后光催化剂活性几乎没有明显的下降, 这表明了 N-B-TiO₂ 在光催化降解过程中具有很高的稳定性和循环利用性。

为了分析盐酸四环素在光催化降解过程中的反应中间体和最终产物, 本工作通过高分辨率质谱(HRMS)对样品 N-B-TiO_{2-x}-6 h 降解盐酸四环素时光照 2、4、6、8 h 时的溶液进行分析, 通过图 6 可以看出, 开始光照之后, 盐酸四环素的 $m/z = 445$ 的峰消失, 出现了大量的额外的峰(例如 $m/z = 393$ 、383、362、283、177、150 等), 并且如图 6(d) 所示, 在降解结束后, 仍存在 $m/z = 362$ 的峰, 可能是降解过程中存在的一些碳质残留物占据了活性位点从而影响了整体的降解效率。最后通过分析图 6 中一些较小的质荷比并结合一些相关文献后[1] [2] [4] [16], 推测除了盐酸四环素在光催化降解过程中可能存在的两种转化途径。如图 7(a) 所示是一个主要的降解途径, 在这个阶段可能的降解途径是 $m/z = 449 \rightarrow 393 \rightarrow 283 \rightarrow 177 \rightarrow 150 \rightarrow 100$, 而另一种可能的降解途径如图 7(b) 所示, 为 $m/z = 449 \rightarrow 383 \rightarrow 362$ 。

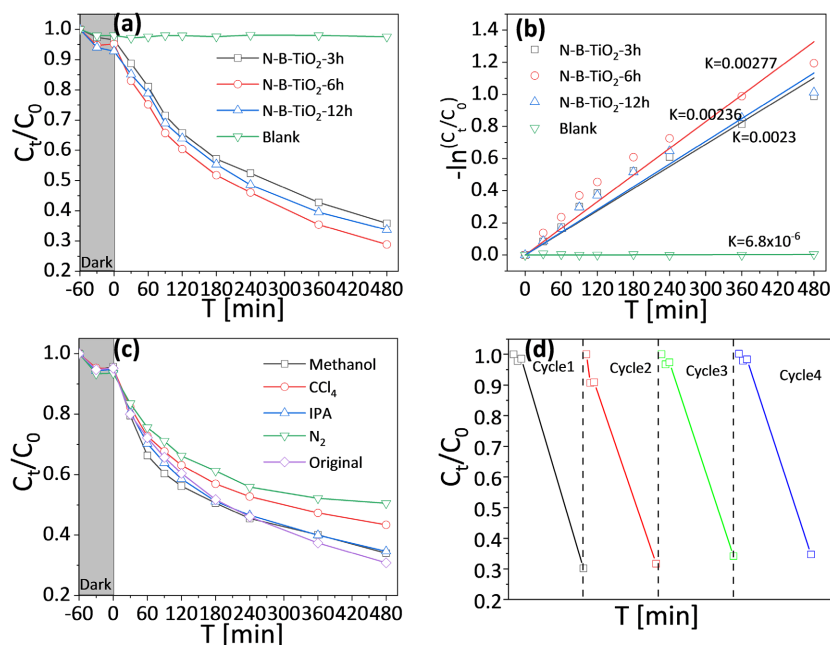


Figure 5. Degradation curves (a) and first-order kinetics curves (b) of 100 mg/L tetracycline hydrochloride by three kinds of N-B-TiO₂; Degradation curve of tetracycline hydrochloride by N-B-TiO₂-6h in the presence of different trapping agents (c); Cyclic experiment of N-B-TiO₂-6h degradation of tetracycline hydrochloride (d)
图 5. 三种 N-B-TiO₂ 对 100 mg/L 盐酸四环素的降解曲线(a)和一级动力学曲线(b); N-B-TiO₂-6 h 在不同捕获剂存在下对盐酸四环素的降解曲线(c); N-B-TiO₂-6 h 降解盐酸四环素的循环实验(d)

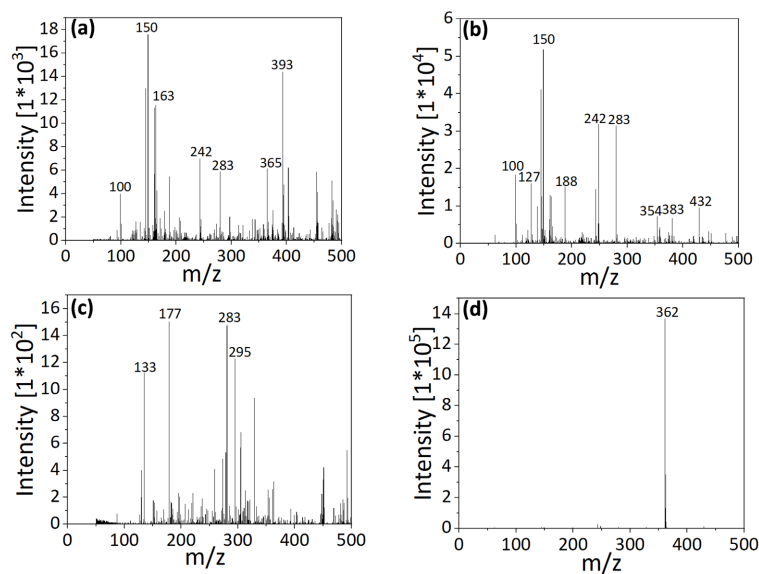


Figure 6. N-B-TiO₂-6h high-resolution mass spectrometry with degradation time of 2 h (a), 4 h (b), 6 h (c), 8 h (d)
图 6. N-B-TiO₂-6 h 降解时间分别为 2 h (a), 4 h (b), 6 h (c), 8 h (d) 的高分辨率质谱

为了进一步探索所制备材料的光催化降解机理, 通过 XPS-VB 曲线得出所制备材料的价带位置, 再基于 DRS 吸收曲线通过 Tauc 公式变换得到所制备材料的 E_g 分别为 3.18 eV, 3.16 eV, 3.23 eV, 最后根

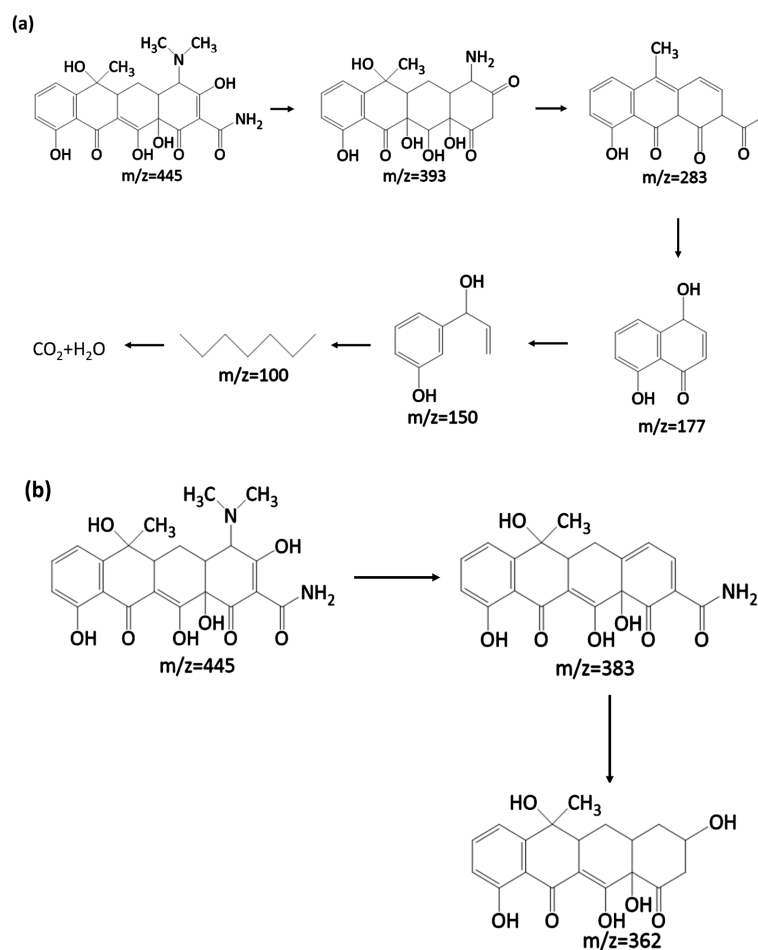


Figure 7. The possible pathways 1(e) and 2(f) for photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride.

图 7. 光催化降解盐酸四环素的可能转化途径一(a)和可能转化途径二(b)

据公式导带电势 $E_{CB} = E_{VB} - E_g$ 可将所制备样品的导带电势计算出来。如图 8(a)~(c)所示, 三种 N-B-TiO₂ 材料的价带位置分别为 2.43 eV, 2.59 eV 和 2.48 eV, 最后经过计算, 三种催化剂的导带价带位置如图 8(d) 所示, 得出 N-B-TiO₂-3 h、N-B-TiO₂-6 h、N-B-TiO₂-12 h 的导带位置分别为 -0.75 eV、-0.57 eV 和 -0.75 eV。

为了了解所制备样品的光生载流子的分离和转移情况, 还进行了相关的光电流和电化学阻抗测试。如图 9(a)所示, 在光照下, N-B-TiO₂-6 h 明显具有最强的光电流相应信号, 且光电流强度依次为 N-B-TiO₂-6 h > N-B-TiO₂-12 h > N-B-TiO₂-3 h。图 9(b)展示了三种材料的电化学阻抗图, 通常情况下, 圆弧半径越小, 阻抗越小, 电子传输速度越快, 因此三种材料的光生电子传递速度为 N-B-TiO₂-6 h > N-B-TiO₂-12 h > N-B-TiO₂-3 h, 这与光催化降解的活性一致。除此之外, 还用光电流衰减图表整了三种材料的光生电荷与空穴的复合速度, 图 9(c)中对曲线进行拟合和归一化处理, 得到了材料的光生电子的拟合寿命 τ_1 , 时间越长表明光生电子的寿命越长, 如图所示, N-B-TiO₂-3 h、N-B-TiO₂-6 h、N-B-TiO₂-12 h 的光生电子寿命 τ_1 分别为 3.32、8.94、5.68 s, 所以三种材料光生电子的复合速度为 N-B-TiO₂-3 h > N-B-TiO₂-12 h > N-B-TiO₂-6 h, 这同样与光催化降解的活性一致。

结合以上分析, N-B-TiO₂ 材料的光催化降解 TCH 的可能机理如图 10 所示, 首先 N-B-TiO₂ 表面的氮掺杂可以作为 O₂ 转化为 ·O₂ 的活性位点和 TCH 的吸附活化位点, 增强溶液中 TCH 与催化剂之间的相互

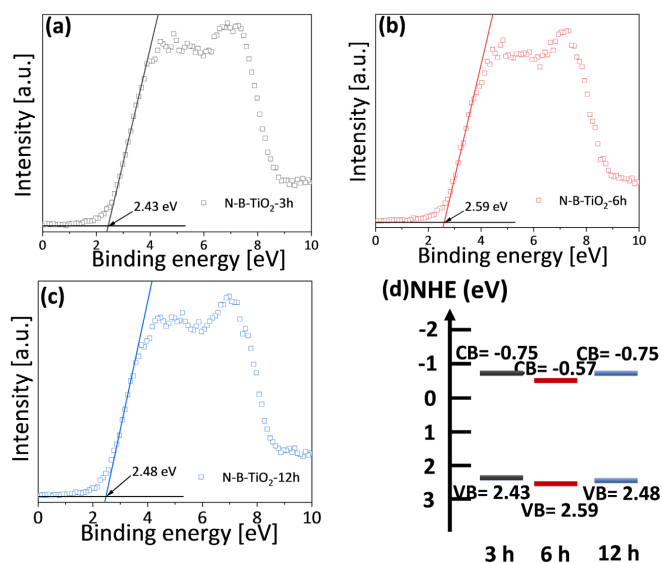


Figure 8. XPS-valence band diagram (a-c) of the prepared three materials and calculated valence band positions(d) of the three materials

图 8. 所制备的三种材料的 XPS-价带图(a~c)和三种材料计算后的导带价带位置(d)

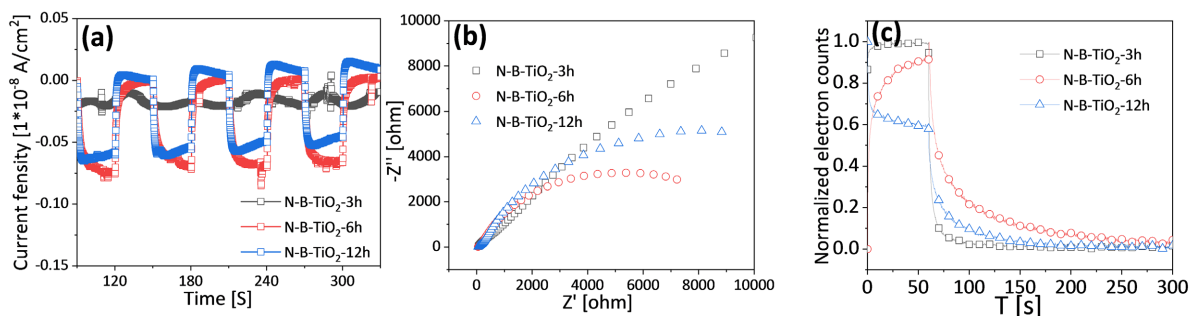


Figure 9. Photocurrent density(a), EIS(b), lifetime of photogenerated carrier(c) of N-B-TiO₂-3 h, N-B-TiO₂-6 h, N-B-TiO₂-12 h

图 9. N-B-TiO₂-3 h、N-B-TiO₂-6 h、N-B-TiO₂-12 h 的光电流响应(a)；电化学阻抗(b)和光电流衰减图以及插入光生载流子的拟合寿命(c)

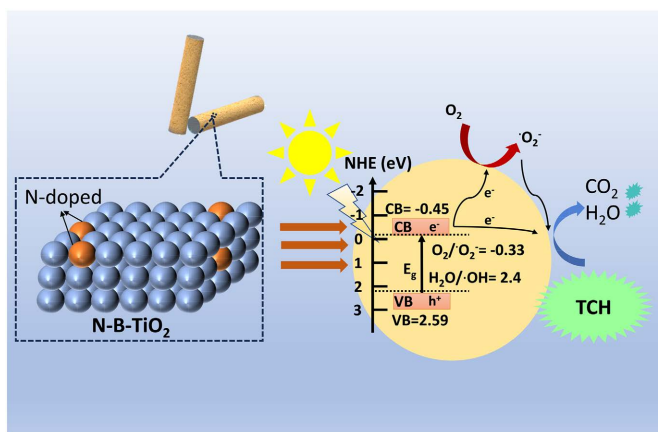


Figure 10. Diagram of photocatalytic degradation of TCH

图 10. N-B-TiO₂ 的光催化降解 TCH 示意图

作用, 开始光照之后, N-B-TiO₂ 的电子受到激发从价带跃迁到导带位置, 空穴被留在价带的位置, 同时, 光生电子会转移到催化剂表面参与到 O₂ 转化为 ·O₂ 和盐酸四环素的降解过程中, 从而大大减少光生电子与空穴的复合, 能够让更多的电子有效地参与到光催化反应当中, 与此同时, 溶液中的 e⁻ 和 ·O₂ 作为主要的活性成分共同参与到 TCH 的光催化降解反应中, 从而提高了 N-B-TiO₂ 的光催化降解活性。

4. 结论

在本工作中, 通过简单的溶剂热合成方法, 在不同反应时间下成功得到了不同的氮掺杂板钛矿 TiO₂ N-B-TiO₂-3 h、N-B-TiO₂-6 h 和 N-B-TiO₂-12 h, 在 TiO₂ 中引入氮掺杂, 可以提高材料的光响应能力。氮掺杂的引入可以有助于表面 ·O₂ 的形成, 从而大大提升材料的光催化效率。反应时间对于所制备材料的光催化降解活性也有着明显的影响, 光催化降解实验表明, N-B-TiO₂-6 h 的光催化降解活性要明显高于另外两组。通过进一步研究发现, 反应时间的改变虽然不会改变氮掺杂板钛矿 TiO₂ 的形貌, 却导致了 N-B-TiO₂ 禁带宽度的差异, 从而影响了其对于光响应的强弱。光电化学测试也进一步证明了合适的反应时间对催化剂的光生电子与空穴的分离和迁移速率有着积极的影响, 也为其它工作提供了可以进一步优化的思路, 具有一定的参考价值。最后还通过 HRMS 对降解过程中溶液中盐酸四环素分子的质荷比变化进行了表征, 提出了可能存在的降解路径, 为盐酸四环素相关研究提供了有意义的参考。

参考文献

- [1] Xu, Y., Lin, D., Liu, X., *et al.* (2018) Electrospun BiOCl/Bi₂Ti₂O₇ Nanorod Heterostructures with Enhanced Solar Light Efficiency in the Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride. *ChemCatChem*, **10**, 2496-2504. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800100>
- [2] Li, Y., Yu, B., Hu, Z., *et al.* (2022) Construction of Direct Z-Scheme SnS₂@ZnIn₂S₄@Kaolinite Heterostructure Photocatalyst for Efficient Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride. *Chemical Engineering Journal*, **429**, Article ID: 132105. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132105>
- [3] Karaca, M., Eroğlu, Z., Açıışlı, Ö., *et al.* (2023) Boosting Tetracycline Degradation with an S-Scheme Heterojunction of N-Doped Carbon Quantum Dots-Decorated TiO₂. *ACS Omega*, **8**, 26597-26609. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132105>
- [4] Kaur, J., Pal, B., Singh, S., *et al.* (2023) Fabrication of Highly Efficient Au and Layered Double Hydroxide Modified G-C₃N₄ Ternary Composites for Degradation of Pharmaceutical Drug: Pathways and Mechanism. *Surfaces and Interfaces*, **36**, Article ID: 102583. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102583>
- [5] Huabin, Z., Zuo, S., Qiu, M., *et al.* (2020) Direct Probing of Atomically Dispersed Ru Species over Multi-Edged TiO₂ for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Science Advances*, **6**, eabb9823. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abb9823>
- [6] Liu, J.Y., Gong, X.Q., Li, R.X., *et al.* (2020) (Photo)Electrocatalytic CO₂ Reduction at the Gefective Anatase TiO₂ (101) Surface. *ACS Catalysis*, **10**, 4048-4058. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00947>
- [7] Zhou, Y., Zhang, Q., Shi, X., *et al.* (2022) Photocatalytic Reduction of CO₂ into CH₄ over Ru-Doped TiO₂: Synergy of Ru and Oxygen Vacancies. *Journal of Colloid and Interface Science*, **608**, 2809-2819. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.011>
- [8] Du, P., Niu, P., Yang, Y., *et al.* (2022) Constructing Anatase-Brookite TiO₂ Phase Junction by Thermal Topotactic Transition to Promote Charge Separation for Superior Photocatalytic H₂ Generation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **13**, 4244-4250. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c00964>
- [9] Kamran, M., Kandiel, T.A., Abdel-Azeim, S., *et al.* (2023) Mechanistic Insights into the High Selectivity and Photocatalytic Activity of Brookite TiO₂ toward NO_x Abatement. *The Journal of Physical Chemistry C*, **127**, 7707-7717. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01734>
- [10] Manzoli, M., Freyria, F.S., Blangetti, N., *et al.* (2022) Brookite, a Sometimes under Evaluated TiO₂ Polymorph. *RSC Advances*, **12**, 3322-3334. <https://doi.org/10.1039/D1RA09057G>
- [11] Žerjav, G., Žižek, K., Zavašnik, J., *et al.* (2022) Brookite vs. Rutile vs. Anatase: What's behind Their Various Photocatalytic Activities? *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, Article ID: 107722. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107722>
- [12] Monai, M., Montini, T. and Fornasiero, P. (2017) Brookite: Nothing New Under the Sun? *Catalysts*, **7**, Article 304.

- <https://doi.org/10.3390/catal7100304>
- [13] Di Paola, A., Bellardita, M. and Palmisano, L. (2013) Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts*, **3**, 36-73. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>
- [14] Huang, Y., Li, K., Zhou, J., *et al.* (2022) Nitrogen-Stabilized Oxygen Vacancies in TiO₂ for Site-Selective Loading of Pt and CoO_x Cocatalysts toward Enhanced Photoreduction of CO₂ to CH₄. *Chemical Engineering Journal*, **439**, Article ID: 135744. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135744>
- [15] Huang, J., Dou, L., Li, J., *et al.* (2021) Excellent Visible Light Responsive Photocatalytic Behavior of N-Doped TiO₂ toward Decontamination of Organic Pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, **403**, Article ID: 123857. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123857>
- [16] Tang, Y., Li, T., Xiao, W., *et al.* (2023) Degradation Mechanism and Pathway of Tetracycline in Milk by Heterojunction N-TiO₂-Bi₂WO₆ Film under Visible Light. *Food Chemistry*, **401**, Article ID: 134082. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134082>
- [17] Nur, A.S.M., Sultana, M., Mondal, A., *et al.* (2022) A Review on the Development of Elemental and Codoped TiO₂ Photocatalysts for Enhanced Dye Degradation under UV-Vis Irradiation. *Journal of Water Process Engineering*, **47**, Article ID: 102728. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102728>
- [18] Lin, Y.T., Weng, C.H., Lin, Y.H., *et al.* (2013) Effect of C Content and Calcination Temperature on the Photocatalytic Activity of C-Doped TiO₂ Catalyst. *Separation and Purification Technology*, **116**, 114-123. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.05.018>
- [19] Pathakoti, K., Morrow, S., Han, C., *et al.* (2013) Photoinactivation of Escherichia Coli by Sulfur-Doped and Nitrogen—Fluorine-Codoped TiO₂ Nanoparticles under Solar Simulated Light and Visible Light Irradiation. *Environmental Science & Technology*, **47**, 9988-9996. <https://doi.org/10.1021/es401010g>
- [20] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., *et al.* (2001) Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, **293**, 269-271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>
- [21] Du, J., Zhao, G., Shi, Y., *et al.* (2013) A Facile Method for Synthesis of N-Doped TiO₂ Nanooctahedra, Nanoparticles, and Nanospheres and Enhanced Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, **273**, 278-286. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.032>
- [22] Esmat, M., El-Hosainy, H., Tahawy, R., *et al.* (2021) Nitrogen Doping-Mediated Oxygen Vacancies Enhancing Co-Catalyst-Free Solar Photocatalytic H₂ Production Activity in Anatase TiO₂ Nanosheet Assembly. *Applied Catalysis B: Environmental*, **285**, Article ID: 119755. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119755>
- [23] Lin, Y.H., Chiu, T.C., Hsueh, H.T., *et al.* (2011) N-Doped TiO₂ Photo-Catalyst for the Degradation of 1,2-Dichloroethane under Fluorescent Light. *Applied Surface Science*, **258**, 1581-1586. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.138>
- [24] Zhao, K., Zhang, L., Wang, J., *et al.* (2013) Surface Structure-Dependent Molecular Oxygen Activation of BiOCl Single-Crystalline Nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 15750-15753. <https://doi.org/10.1021/ja4092903>
- [25] Zhu, J., Xiong, J., Cheng, G., *et al.* (2019) Promoting Solar-to-Hydrogen Evolution on Schottky Interface with Mesoporous TiO₂-Cu Hybrid Nanostructures. *Journal of Colloid and Interface Science*, **545**, 116-127. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.007>
- [26] Chen, J., Chen, L., Wang, X., *et al.* (2022) Rare-Earth Single Atoms Decorated 2D-TiO₂ Nanosheets for the Photodegradation of Gaseous O-Xylene. *Journal of Colloid and Interface Science*, **605**, 674-684. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.129>
- [27] Yin, H., Dong, F., Wang, D., *et al.* (2022) Coupling Cu Single Atoms and Phase Junction for Photocatalytic CO₂ Reduction with 100% CO Selectivity. *ACS Catalysis*, **12**, 14096-14105. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04563>
- [28] Zhuang, G., Chen, Y., Zhuang, Z., *et al.* (2020) Oxygen Vacancies in Metal Oxides: Recent Progress towards Advanced Catalyst Design. *Science China Materials*, **63**, 2089-2118. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1305-6>
- [29] Low, J., Cheng, B. and Yu, J. (2017) Surface Modification and Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Performance of TiO₂: A Review. *Applied Surface Science*, **392**, 658-686. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.093>
- [30] Pan, H., Wang, X., Xiong, Z., *et al.* (2021) Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction with Defective TiO₂ Nanotubes Modified by Single-Atom Binary Metal Components. *Environmental Research*, **198**, Article ID: 111176. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111176>
- [31] Ran, J., Jaroniec, M. and Qiao, S.Z. (2018) Cocatalysts in Semiconductor-Based Photocatalytic CO₂ Reduction: Achievements, Challenges, and Opportunities. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1704649. <https://doi.org/10.1002/adma.201704649>
- [32] Wu, Y.C. and Ju, L.S. (2014) Annealing-Free Synthesis of CN Co-Doped TiO₂ Hierarchical Spheres by Using Amine

-
- Agents via Microwave-Assisted Solvothermal Method and Their Photocatalytic Activities. *Journal of Alloys and Compounds*, **604**, 164-170. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.023>
- [33] Tan, D., Zhang, J., Shi, J., *et al.* (2018) Photocatalytic CO₂ Transformation to CH₄ by Ag/Pd Bimetals Supported on N-Doped TiO₂ Nanosheet. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 24516-24522. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b06320>