

文章编号: 1001-3555(2014)03-0275-07

丝素蛋白/TiO₂ 复合催化剂的制备及其可见光催化性能

赵林, 林小贞, 赖宏波, 余芳捷, 陈文明, 谢君铨, 林继辉, 谢艳招*
(福建师范大学 闽南科技学院 生命科学与化学系, 福建 泉州 362332)

摘要: 通过溶胶-凝胶法制备了不同掺杂量的丝素蛋白/TiO₂ 复合纳米材料, 并研究了其可见光催化活性. 用粒度分析、X 射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS)、平带电位、Zeta-电位、元素分析等方法表征了所制备的催化剂样品. 结果显示, 在可见光照射下, 反应 2 h 时, 丝素蛋白/TiO₂-400 °C 的 Cr(VI) 光催化还原效率达 36%, 甲酸降解效率达 3.4%; 相对纯 TiO₂, 丝素蛋白/TiO₂ 的可见光吸收能力均有提高, 以丝素蛋白/TiO₂-400 °C 的增幅最大; 相对纯 TiO₂, 丝素蛋白/TiO₂ 的平带电位均有不同程度负移, 这意味着光生电子有了更强的还原能力; TiO₂-400 °C、素蛋白/TiO₂-300 °C、丝素蛋白/TiO₂-400 °C、丝素蛋白/TiO₂-500 °C 的 Zeta-电位值分别为 29、31、36、33 mV, 说明丝素蛋白/TiO₂-400 °C 在水中形成的溶胶系统分散程度最高.

关键词: 丝素蛋白; 二氧化钛; X 射线衍射; 紫外-可见光谱; 平带电位

中图分类号: TQ034; O643.32 **文献标志码:** A

光催化氧化还原技术是一种消除污染的环境友好先进技术, TiO₂ 稳定、无毒, 反应条件温和、活性好, 应用前景广泛^[1-6]. 但 TiO₂ 带隙宽, 仅能吸收太阳光中的紫外光, 太阳光利用率及光量子效率较低^[7]. 为此, 诸多学者将 TiO₂ 与不同材料进行复合改性, 以提高纳米 TiO₂ 的可见光催化活性, 研究较多的有半导体复合、金属离子掺杂、非金属离子掺杂、表面光敏化等多种改性手段^[8-10]. 但将生物质材料与纳米 TiO₂ 进行复合改性从而制备新型光催化材料的研究尚处于起步阶段, 夏友谊等^[11] 的研究显示, 纳米 TiO₂ 和丝素复合制备的膜性能发生了明显变化.

福建泉州地区电镀行业发达, 仅南安市的水头电镀集控区, 就有 23 家电镀企业落户, 泉州地区经济增长的同时也产生了大量电镀废水, 给当地水环境治理提出了新要求. Cr(VI) 常存在于电镀废水中, 是一种毒性较大的致畸、致突变剂. 一般认为, Cr(VI) 的毒性是 Cr(III) 的 100 倍^[12]. 由于光催化反应同时包含氧化及还原过程, 可同时实现重金属离子的还原与有机物的氧化降解, 且能有效阻止光生载流子的复合, 从而提高光催化反应效率^[13]. 因此, 重金属离子与有机污染物共存体系的光催化

去污技术研究具有重要意义. 我们以天然春蚕茧为原材料, 制备了丝素蛋白/TiO₂ 复合纳米新型材料, 并以 Cr(VI) 和甲酸共存体系为模型, 研究了丝素蛋白/TiO₂ 复合纳米材料的可见光催化活性及其可能的可见光响应机理.

1 实验部分

1.1 实验仪器

电子天平(EL104)、170 mL 具有平面窗口的 Pyrex 光反应器、超声波发生器(KQ5200B)、可见光照射器(自制)、磁力搅拌器(78-1)、高效液相色谱仪(安捷伦-1100)、紫外可见-漫反射光谱仪(U-3100)、电化学分析仪(CHI660b)、Zeta-电位仪(Nanotrac, Microtrac Inc)、干燥箱(DHG-9140A)、离心机(TDL-40B)、马弗炉(B-10)、X 射线粉末衍射仪(荷兰飞利浦, X/Pert Pro MPD)、元素分析仪(Elementar, vario EL III)、纳米粒度仪(英国马尔文公司, PSA NANO2590).

1.2 实验药品

春蚕茧(浙江海宁市)、丝光皂、碳酸钠、苦味酸胭脂红、氯化钙、无水乙醇、钛酸四丁酯、硝酸、甲酸、重铬酸钾、二苯碳酰二肼、磷酸二氢钠, 甲酸为色谱纯, 其余试剂均为分析纯.

收稿日期: 2013-08-23; 修回日期: 2014-03-31.

基金项目: 福建省教育厅科技类项目(JB12276); 福建师范大学闽南科技学院青年骨干教师培养基金项目(mkq201007).

作者简介: 赵林(1982-), 男, 硕士, 讲师.

* 通讯联系人, E-mail: yanzhaoxie@sina.com.

1.3 丝素蛋白溶液的制备^[14]

将春蚕干茧茧层在 98 °C (100 °C 水浴中)、2.0% 中性丝光皂溶液中精炼 2 次, 每次 50 min, 然后用 0.05% 碳酸钠溶液和去离子水洗净, 并用 0.5% 苦味酸胭脂红溶液检验至丝胶脱净为止. 然后在 50 °C 条件下, 用 0.05% 碳酸钠溶液浸泡 20 min, 用去离子水洗净后离心脱水, 置入 85 °C 恒温干燥箱烘干, 得精炼丝素. 取 0.9 g 丝素蛋白置于 50 mL $n_{(\text{CaCl}_2)} : n_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} : n_{(\text{H}_2\text{O})} = 1 : 2 : 8$ 的三元混合液中, 在 80 °C 水浴中溶解 2 h, 丝素粗溶液经离心去除不溶物后再装入纤维透析膜, 用去离子水透析 3 天. 所得纯丝素蛋白溶液待用.

1.4 丝素蛋白/TiO₂复合纳米材料的制备^[15]

室温下将 15 mL 钛酸四丁酯缓慢(2 ~ 3 滴/sec)滴入到 75 mL 无水乙醇中, 搅拌 30 min, 快速加入 66 mL 稀硝酸溶液 [$V_{(\text{浓硝酸})} : V_{(\text{蒸馏水})} = 1 : 49$], 剧烈搅拌 40 min, 得均匀透明微黄色溶胶. 在 353 K 下烘 24 h, 得均匀半透明的干凝胶, 碾碎, 过 0.125 mm 筛, 得干凝胶颗粒. 将干凝胶颗粒加入到纯丝素蛋白溶液中, 浸渍 24 h 后在 80 °C 中烘干, 碾碎过筛, 在马弗炉中于一定温度(300 °C、400 °C、500 °C)热处理 2 h, 冷却至室温, 置于玛瑙研钵中研碎, 即得不同的丝素蛋白/TiO₂复合纳米催化剂, 记为丝素蛋白/TiO₂-X, X 为煅烧温度. 将干凝胶颗粒直接焙烧得纯 TiO₂光催化剂.

1.5 可见光催化活性的评价

光催化反应光源为 400 W 高压汞灯, 光线依次通过冷凝水、420 nm 滤光片分别除去红外、紫外部分. 反应在一个约 170 mL 有平面光窗口的 Pyrex 烧瓶中进行, 催化剂的投放量为 0.04 g, 反应液为 100 mL 20 mg · L⁻¹ 的重铬酸钾溶液, 体系中加 4 mmol · L⁻¹ 的甲酸作为空穴清除剂, 反应过程中用电磁搅拌保持催化剂处于悬浮状态. 反应后, 取定量反应液, 离心分离催化剂, 取上层清液, Cr(VI) 的浓度用紫外分光光度法测定, 以二苯碳酰二肼为显色剂, 测定波长为 540 nm^[16]; 未反应的甲酸用反相高效液相色谱法测定^[17].

1.6 催化剂的表征

通过 X 射线粉末衍射仪(X/PERT Pro MPD)、元素分析仪(vario EL III)、纳米粒度仪(PSA NANO2590)对丝素蛋白/TiO₂复合纳米催化剂的结构组成和粒度进行表征分析.

取 0.2 g 催化剂样品, 压成片状, 置于紫外-可

见漫反射仪中测试, 监测其在 200 ~ 620 nm 的吸收曲线. 取催化剂样品 0.02 g, 加入 50 mL 反应液, 反应液的重铬酸钾浓度和甲酸浓度分别为 20 mg · L⁻¹和 4 mmol · L⁻¹, 采用 Zeta-电位仪测定样品的 Zeta-电位值.

1.7 TiO₂及丝素蛋白/TiO₂复合膜电极制备及测定

将 SnO₂导电玻璃(1 cm × 3 cm)依次用无水乙醇和去离子水超声清洗后待用. 将制备的催化剂样品 0.08 g 与 10 mL 无水乙醇混合并超声分散 30 min, 取分散液 0.4 mL 滴在清洗后的 SnO₂导电玻璃上, 待干后, 在一端引出一根铜导线, 并用环氧树脂将裸露部分封住.

光电化学实验采用三电极电解池, 工作电极为上述制备的 TiO₂或丝素蛋白/TiO₂复合膜电极, 对电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 电解液为 0.25 mol · L⁻¹的磷酸二氢钠溶液, 测定在不同工作电压下的光电流, 光源为 250 W 的高压汞灯, 测试之前, 先将所制工作电极浸入电解液中活化 6 h.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的可见光催化活性

光催化反应包括氧化及还原过程, 能够同时实现重金属离子的还原和有机物的氧化降解. 甲酸作为光催化还原体系的良好促进剂^[18], 加入至 Cr(VI) 体系中, 能有效阻止光生载流子的复合, 提高光催化还原 Cr(VI) 的效率. 不加入催化剂时, 单纯的 Cr(VI) 体系在光照条件下静置 1 h, Cr(VI) 不能被还原. 在该体系加入甲酸后, 甲酸对 Cr(VI) 有微弱的还原性, 但基本可以忽略^[16]. Cr(VI) 和甲酸共存体系加入催化剂后, 无光照条件下, 溶液达吸附平衡后, Cr(VI) 和甲酸浓度即不再发生变化. 因此, 可以说明实验条件下的 Cr(VI) 及甲酸浓度变化是光催化反应导致的. 根据文献可知^[19], 光催化氧化还原甲酸-重铬酸钾共存体系, Cr(VI) 被还原成 Cr(III) 形式, 甲酸最后矿化成 CO₂和 H₂O.

图 1 为不同催化剂样品在可见光条件下的光催化还原 Cr(VI) 效率. 由图可知, 于 400 °C 焙烧制备的未改性 TiO₂几乎没有可见光催化活性, 通过丝素蛋白改性后, 光催化活性均有不同程度提高, 其中, 以 400 °C 焙烧的丝素蛋白/TiO₂的光催化效率最高, 在反应 2 h 时, Cr(VI) 的光催化还原效

率可达 36%, 说明焙烧温度对催化剂的可见光活性存在影响。

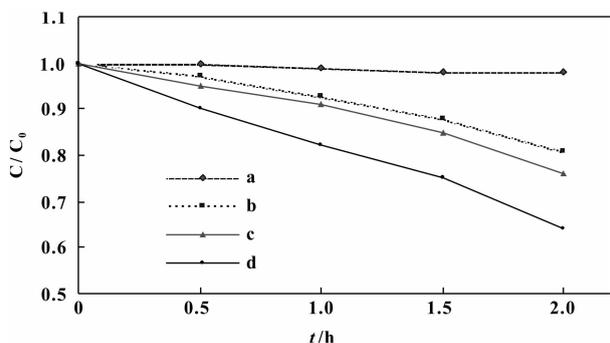


图 1 不同样品的可见光 Cr(VI) 还原效率

Fig. 1 Photocatalytic reduction efficiency of various samples

for Cr(VI) in visible light irradiation solution 100 mL,

$C_0[\text{Cr(VI)}] = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m(\text{catalyst}) = 0.04 \text{ g}$;

(a) titanium dioxide-400 °C; (b) Silk fibroin /TiO₂-300 °C;

(c) Silk fibroin /TiO₂-500 °C; (d) Silk fibroin /TiO₂-400 °C

反应 2 h 时, 甲酸的光催化去除率如表 1 所示, 表中数据说明, 不同催化剂样品对甲酸光催化降解效率的影响与 Cr(VI) 的光催化还原结果相一致。根据反应机理^[20], 1 mol 甲酸分子消耗 1 mol 光生空穴, 1 mol Cr(VI) 消耗 3 mol 光生电子, 因此消耗甲酸与重铬酸钾的物质的量之比为 6:1。根据图 1 和表 1 数据, 以 400 °C 焙烧的丝素蛋白/TiO₂ 的光催化效率为例, 反应 2 h 时, Cr(VI) 的光催化还原效率可达 36%, 甲酸的光催化降解效率为 3.4%。已知 $C_0(\text{重铬酸钾}) = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_0(\text{HCOOH}) = 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 通过计算可知, 反应 2 h 时消耗的甲酸量为 $0.136 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 消耗重铬酸钾的量约

表 1 甲酸在可见光 and 不同样品条件下的光催化降解效率

Table 1 Photocatalytic degradation efficiency of various samples for HCOOH in visible light irradiation

Catalyst	Photocatalytic degradation efficiency for HCOOH/%
TiO ₂ -400 °C	Zero
Silk fibroin/TiO ₂ -300 °C	1.9
Silk fibroin/TiO ₂ -400 °C	3.4
Silk fibroin/TiO ₂ -500 °C	2.2

Solution 100 mL, $C_0(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_0(\text{HCOOH}) = 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $m(\text{catalyst}) = 0.04 \text{ g}$, $t = 2 \text{ h}$

为 $0.024 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 消耗甲酸与重铬酸钾的物质的量之比约为 5.67:1, 与理论值 6:1 非常接近。这说明实验所得的甲酸消耗量和 Cr(VI) 除去量具有相当性。

2.2 催化剂的粒径及比表面积分析

由表 2 可知, 催化剂样品的比表面积大小关系为丝素蛋白/TiO₂-400 °C > 丝素蛋白/TiO₂-300 °C > 纯 TiO₂-400 °C > 丝素蛋白/TiO₂-500 °C。这说明相同温度下焙烧的复合催化剂相比于纯 TiO₂, 比表面积有所增大。这很可能是因为丝素蛋白的存在一定程度上抑制了晶粒的团聚现象, 并且有机物分解时极有可能造成孔结构^[21], 从而使得比表面积增大。当煅烧温度升高至 500 °C 时, 由于温度过高, 可能导致掺杂的非金属元素被氧化逸出^[22], 结晶程度可能发生改变, 从而使得其比表面积反而小于纯 TiO₂。一般而言, 比表面积越大, 越有利于光催化活性的提高。这也可能是丝素蛋白/TiO₂-400 °C 的光催化活性较好的原因之一。

表 2 TiO₂、丝素蛋白/TiO₂ 的粒径及比表面积

Table 2 Particle size and specific surface area of TiO₂ and Silk fibroin/TiO₂

Catalyst	Particle size / (r, nm)	BET specific surface / (cm ² /cm ³)
TiO ₂ -400 °C	253	2.4×10^6
Silk fibroin /TiO ₂ -300 °C	244.2	2.5×10^6
Silk fibroin /TiO ₂ -400 °C	227.6	2.6×10^6
Silk fibroin /TiO ₂ -500 °C	315.9	1.9×10^6

2.3 催化剂的 XRD 物相表征

由图 2 可知, 3 个煅烧温度的样品与纯 TiO₂-400 °C 相比, 晶型均未发生明显改变; 4 个样品中均出现明显的锐钛矿(101)衍射峰, 说明 4 种样品中都有锐钛矿的存在; 当焙烧温度达到 500 °C 时, TiO₂ 衍射峰强度明显增大, 表明锐钛矿型 TiO₂ 结晶更加完善, 晶粒度明显增大, 这与前面的粒度测定及比表面的分析结果相一致。

2.4 UV-Vis 漫反射图谱结果分析

图 3 为 TiO₂ 及不同焙烧温度的丝素蛋白/TiO₂ 光催化剂的紫外-可见漫反射图谱。从图 3 可以看出, 在 380 ~ 620 nm 波长范围内, TiO₂ 经丝素蛋白改性后, 其可见光吸收能力均有不同程度提高, 且

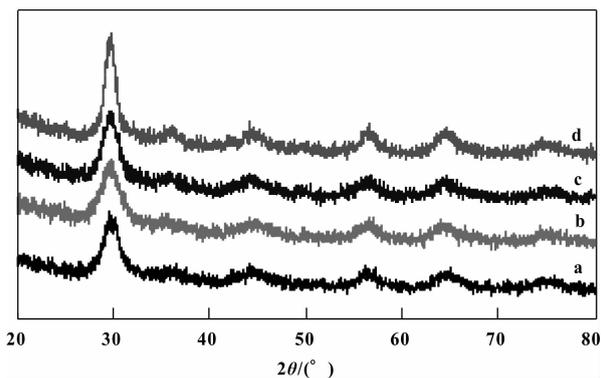


图2 TiO_2 及不同焙烧温度的丝素蛋白/ TiO_2 光催化剂的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of TiO_2 and Silk fibroin/ TiO_2 photocatalyst samples calcined different temperatures

(a) titanium dioxide-400 °C ; (b) Silk fibroin / TiO_2 -300 °C ; (c) Silk fibroin / TiO_2 -400 °C ; (d)Silk fibroin/ TiO_2 -500 °C

以 400 °C 焙烧的丝素蛋白/ TiO_2 的可见光吸收能力最强, 这与光催化活性实验结果一致. 另外, 我们发现纯 TiO_2 也有微弱的可见光吸收, 这很可能是因为空气中含有氮气及部分二氧化碳, 使得纯 TiO_2 样品在煅烧过程中吸收极其微量的 C、N 元素而造成的.

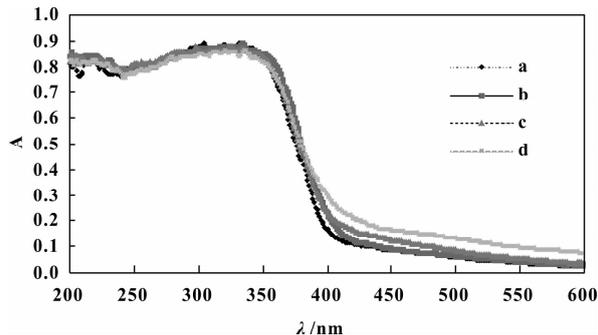


图3 TiO_2 及不同焙烧温度的丝素蛋白/ TiO_2 光催化剂的 UV-Vis 谱

Fig.3 UV-Vis spectra of TiO_2 and Silk fibroin/ TiO_2 photocatalyst sample calcined different temperatures

(a) titanium dioxide-400 °C ; (b) Silk fibroin / TiO_2 -300 °C ; (c) Silk fibroin / TiO_2 -500 °C ; (d)Silk fibroin / TiO_2 -400 °C

由图3可以看出, 未掺杂样品的光吸收边界在 390 nm 左右, 而丝素蛋白/ TiO_2 -300 °C、丝素蛋白/ TiO_2 -500 °C、丝素蛋白/ TiO_2 -400 °C 的吸收边界分别在 410、425、430 nm 左右, 根据公式 $\lambda_g = 1240/E_g$ (其中 λ_g 为吸收阈值, E_g 为禁带宽度) 可知, TiO_2 -400 °C、丝素蛋白/ TiO_2 -300 °C、丝素蛋白/

TiO_2 -500 °C 和丝素蛋白/ TiO_2 -400 °C 的禁带宽度分别约为 3.18、3.02、2.92、2.88 eV.

2.5 催化剂平带电位与光催化活性之间的关系

图4为 TiO_2 和丝素蛋白/ TiO_2 的光电流 - 电位曲线 ($I_{ph} - E$) 图, 从图中可以看出光电流随外加电压的增加而升高, 最终趋于饱和值. 对 n 型半导体而言, 费米能级位置可以近似地被认为是导带边界位置^[23], 只有当外部施加电位超过平带电位时, 才能产生光电流, 所以没有光电流通过界面时的电位就是平带电位的位置^[24].

由图4可以看出, 丝素蛋白/ TiO_2 的光电流均大于纯 TiO_2 产生的光电流. TiO_2 -400 °C 的平带电位为 -0.52 V. 在 300、400 及 500 °C 条件下制备的丝素蛋白/ TiO_2 的平带电位分别为 -0.58、-0.68 和 -0.65 V. 实验结果表明, 相比于纯 TiO_2 , 经丝素蛋白改性后, 复合催化剂平带电位均发生不同程度的负移, 其中以丝素蛋白/ TiO_2 -400 °C 样品的负移程度最大. 这表明 TiO_2 经丝素蛋白改性后, 有利于光生电子和空穴的分离, 延长了光生载流子的寿命, 从增大了光电流.

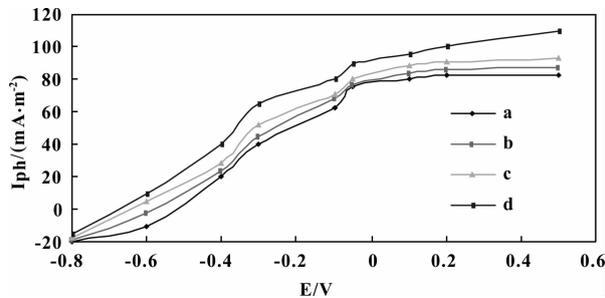


图4 TiO_2 及丝素蛋白/ TiO_2 电极-电位曲线图

Fig.4 The photocurrent-potential curves of TiO_2 and Silk fibroin/ TiO_2 electrodes

(a) titanium dioxide-400 °C ; (b) Silk fibroin / TiO_2 -300 °C ; (c) Silk fibroin / TiO_2 -500 °C ; (d)Silk fibroin / TiO_2 -400 °C

平带电位的负移意味着半导体导带上被激发的电子具有了更强大的还原能力, 也更易于将电子转移给 Cr (VI) 生成 Cr (III). 结合前面的光催化活性实验结果可推测, 催化剂平带电位的负移很可能是丝素蛋白/ TiO_2 复合纳米颗粒光催化活性提高的另一原因.

2.6 催化剂 Zeta-电位与光催化活性之间的关系

在重铬酸钾浓度和甲酸浓度分别为 20 mg · L⁻¹ 和 4 mmol · L⁻¹ 的条件下, 测定了催化剂的 Zeta-电位. 表3中的实验结果显示, TiO_2 -400 °C 的 Zeta-

电位值为 29 mV, 而丝素蛋白/TiO₂-300 °C、丝素蛋白/TiO₂-400 °C、丝素蛋白/TiO₂-500 °C 的 Zeta-电位值分别为 31、36、33 mV. 纳米颗粒与水形成溶胶体系, 体系稳定性受到纳米颗粒 Zeta-电位的影响^[3], 纳米颗粒 Zeta-电位的绝对值越大, 其稳定性越好, 越不容易发生团聚. 因此相同条件下, 丝素蛋白/TiO₂ 纳米颗粒与水形成的溶胶体系稳定性较好, 分散程度较高, 能够提供的表面活性中心也就更多, 这也可能是丝素蛋白/TiO₂ 拥有较优光催化活性的又一原因. 其中, 以丝素蛋白/TiO₂-400 °C 的 Zeta-电位的绝对值最大, 因此其分散程度最高, 比表面积最大, 提供的表面活性最多, 其光催化活性也最好, 该结果与前面的比表面分析及光催化活性实验结果一致.

表 3 TiO₂、丝素蛋白/TiO₂ 的 Zeta-电位

Table 3 Zeta-potential of TiO₂ and Silk fibroin/TiO₂

Catalyst	Zeta-potential/mV
TiO ₂ -500 °C	29
Silk fibroin /TiO ₂ -300 °C	31
Silk fibroin /TiO ₂ - 400 °C	36
Silk fibroin /TiO ₂ - 500 °C	33

Solution 50 mL, C₀(K₂CrO₇) = 20 mg · L⁻¹, C₀(HCOOH) = 4 mmol · L⁻¹, m_(catalyst) = 0.02 g

2.7 可见光催化机理探讨

丝素蛋白/TiO₂-400 °C 的元素分析结果显示, C、N 两种元素均存在于复合催化剂样品中. 其中, C 的掺杂量为 0.87%, N 的掺杂量为 0.3%. 纳米 TiO₂ 表面易形成 Ti²⁺、Ti³⁺ 和 Ti⁴⁺, 能和丝素肽侧链上含有孤对电子的 N 原子发生配位作用, 形成 N 掺杂^[23]. 另外, 催化剂 TiO₂ 表面是两性的, 在水溶液中存在表面羟基化, 在酸性条件下, TiO₂ 表面生成的 TiOH₂⁺ 也能与具有孤对电子的 N 原子发生配位作用^[25], 也可形成 N 掺杂. 目前, 对于 N 掺杂诱导可见光响应的机理研究中以氧空位学说最受认可^[16]. 该学说认为在对 TiO₂ 进行 N 掺杂时, 焙烧过程中 N 会进入 TiO₂ 晶格中取代 O, 从而使样品在可见光区有吸收, 且随着催化剂焙烧温度的升高, 部分已进入晶格的 N 会重新逸出, 进而导致可见光活性降低, 因而, 500 °C 焙烧的丝素蛋白/TiO₂ 的可见光催化活性反而比 400 °C 焙烧的样品

低. C 可以替代 TiO₂ 中 O 的位置形成 O—Ti—C 键, C 的 2p 轨道和 O 的 2p 轨道能够显著重合, 使得带隙变窄而提高光生电子和空穴的传输, 进而提高可见光催化效果, 而且 C 原子的掺入也可能会形成能够敏化 TiO₂ 的碳酸盐从而对 TiO₂ 起到敏化作用^[26]. 在碳、氮两种非金属元素的协同作用下, C-N 共掺杂 TiO₂ 体系的光催化活性极可能进一步提高^[27]. 此外, 通过观察催化剂样品表面颜色, 发现 TiO₂ 经丝素蛋白改性后, 样品颜色加深, 呈轻微黄色, 且丝素蛋白/TiO₂-400 °C 颜色最深, 而纯 TiO₂ 样品呈白色, 因此改性样品具有一定的自身光敏化作用, 也很可能是诱导丝素蛋白/TiO₂ 复合催化剂的可见光响应的又一原因.

3 结论

通过溶胶-凝胶法制备了丝素蛋白/TiO₂ 复合纳米颗粒, 其中丝素蛋白/TiO₂-400 °C 的光催化活性最高, 还原 Cr(VI) 效率达 36%, 甲酸降解效率达 3.4%. 粒度分析及比表面积分析显示, 丝素蛋白/TiO₂-400 °C 的粒度最小, 比表面积最大, 分别为 227.6 nm 和 2.6 × 10⁶ cm²/cm³. XRD 结果显示所得催化剂均为锐钛矿相, 丝素蛋白/TiO₂-500 °C 的衍射峰强度明显增大, 表明其锐钛矿结晶更加完善, 晶粒度明显增大. 紫外-可见漫反射图谱表明所得复合催化剂在 380 ~ 620 nm 的吸收能力均有提高, 以丝素蛋白/TiO₂-400 °C 的增幅最大. 丝素蛋白/TiO₂ 相对纯 TiO₂, 其平带电位均有不同程度负移, 其中以丝素蛋白/TiO₂-400 °C 的负移程度最大, 差值为 0.16 V, 说明相对于纯 TiO₂, 丝素蛋白/TiO₂ 更易于将电子转移给 Cr(VI) 生成 Cr(III). TiO₂-400 °C、素蛋白/TiO₂-300 °C、丝素蛋白/TiO₂-400 °C、丝素蛋白/TiO₂-500 °C 的 Zeta-电位值分别为 29、31、36、33 mV, 说明丝素蛋白/TiO₂-400 °C 在水中形成的溶胶系统分散程度最高, 比表面积最大, 提供的活性位置最多. 元素分析显示, TiO₂ 经丝素蛋白改性后, C、N 元素均存在于 TiO₂ 样品中, C、N 共掺杂导致协同效应, 进一步提高了可见光催化活性.

参考文献:

- [1] Li Yue-xiang (李越湘), Lv Gong-xuan (吕功煊), Li Shu-ben (李树本). Progress in applied research of photocatalytic water splitting on semiconductors (半导体光

- 催化分解水研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2001, **15**(1): 72-79
- [2] Li Min (李敏), Li Yue-xiang (李越湘), Peng Shao-qin (彭绍琴). Photocatalytic hydrogen generation using glycerol waste water over Pt/TiO₂ (利用甘油废水 Pt/TiO₂ 光催化制氢) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2008, **22**(2): 166-171.
- [3] Xie Yan-zhao (谢艳招), Wu Song-hui (吴松辉), Zhao Lin (赵林), *et al.* The photocatalytic degradation of p-fluorobenzoic acid in sewage over Pt/TiO₂ (在 Pt/TiO₂ 上光催化降解污水中的对氟苯甲酸) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(5): 1-6.
- [4] Li Yue-xiang (李越湘), Xie Yan-zhao (谢艳招), Peng Shao-qin (彭绍琴), *et al.* Photocatalytic hydrogen generation using glucose and sucrose as electron donors over Pt/TiO₂ (以葡萄糖和蔗糖为电子给体在 Pt/TiO₂ 上光催化制氢) [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (China)* (高等学校化学学报), 2007, **28**(1): 156-158.
- [5] Li Yue-xiang, Xie Yan-zhao, Peng Shao-qin. Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/TiO₂ [J]. *Chemosphere*, 2006, **63**(8): 1312-1318.
- [6] Xie Yan-zhao (谢艳招), Li Yue-xiang (李越湘), Peng Shao-qin (彭绍琴). Photocatalytic hydrogen generation using waste water containing glucose (利用含葡萄糖废水光催化制氢) [J]. *Journal of Nanchang University (Engineering & Technology Edition) (China)* (南昌大学学报·工科版), 2006, **28**(3): 209-212.
- [7] Fang Zhi-cheng (方志成), Yao Chao (姚超). Research on kinetics of photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂/attapulgite nanocomposites (TiO₂/ATP 纳米复合材料光催化降解甲基橙的动力学研究) [J]. *Non-Metallic Mines (China)* (非金属矿), 2009, **32**(2): 30-33.
- [8] Su Bi-tao (苏碧桃), Xun Jia-xing (孙佳星), Hu Chang-lin (胡常林), *et al.* Preparation and characterization of Fe³⁺-doped TiO₂ photocatalytic fiber materials (Fe³⁺ 掺杂 TiO₂ 光催化纤维材料的制备及表征) [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (China)* (物理化学学报), 2009, **25**(8): 1561-1566.
- [9] Liu Chao-hui (刘朝辉), Su Xun-jia (苏勋家), Hou Geng-liang (侯根良). Effects of silicon content on microstructure and photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ composite aerogels (Si 含量对 TiO₂/SiO₂ 复合气凝胶结构及光催化性能的影响) [J]. *Journal of Inorganic Materials (China)* (无机材料学报), 2010, **25**(9): 911-915.
- [10] Herrmann J M, Disdier J. Photoassisted platinum deposition on TiO₂ powder using various platinum complexes [J]. *J Phys Chem*, 1986, **90**(22): 6028-6034.
- [11] Xia You-Yi (夏友谊). Analysis on molecular conformation transforming in nano TiO₂/silk fibroin composite membrane and pure silk fibroin membrane (纳米 TiO₂/丝素复合膜与普通丝素膜的分子构象差异成因分析) [J]. *Acta Sericologica Sinica (China)* (蚕业科学), 2004, **30**(4): 382-385.
- [12] Gupta V K, Gupta M, Sharma S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste [J]. *Water Res*, 2001, **35**: 1125-1134.
- [13] Piairie M R, Evans L R, Stange B M, *et al.* An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals [J]. *Environ Sci. Technol*, 1993, **27**(9): 1776-1782
- [14] Xia You-yi (夏友谊). Preparation and photocatalytic ability of nano titanium dioxide/silk fibroin composite membrane (纳米二氧化钛/丝素复合膜的制备及其光催化甲基橙的研究) [J]. *Modern Chemical Industry (China)* (现代化工), 2005, **25**(2): 41-43.
- [15] Wang Tian-hui (王添辉), Li Yue-Xiang (李越湘), Peng Shao-qin (彭绍琴), *et al.* Activity of rare earth doped TiO₂ deposited with Pt for photocatalytic hydrogen generation (铂修饰的稀土掺杂 TiO₂ 的光催化制氢活性) [J]. *Acta Chimica Sinica (China)* (化学学报), 2005, **63**(9): 797-801.
- [16] Huang Tao (黄涛), Zhang Guo-liang (张国亮), Wang Ling (王玲), *et al.* Preparation of nitrogen-modified titania with urea as nitrogen source and its modification mechanism (以尿素为氮源制备氮改性二氧化钛及其改性机理) [J]. *Chinese Journal of Catalysis (China)* (催化学报), 2011, **32**(3): 508-512.
- [17] Xin Mei-hua (辛梅华), Li Ming-chun (李明春), Xu Jin-rui (徐金瑞), *et al.* Determination of methane acid, acetic acid, propionic acid by HPLC (反相高效液相色谱法测定酸雨中的甲酸、乙酸、丙酸等) [J]. *Environmental Engineering (China)* (环境工程), 2003, **21**(1): 57-58.
- [18] Li Yue-xiang (李越湘), Peng Shao-qin (彭绍琴), Dai Chao (戴超), *et al.* Photocatalytic reduction of nitrate to ammoniac on titania in the presence of formic acid (甲酸存在下硝酸根在二氧化钛表面光催化还原成氨) [J]. *Chinese Journal of Catalysis (China)* (催化学报), 1999, **20**(3): 378-380.
- [19] Fu Hong-xiang (付宏祥), Lv Gong-xuan (吕功煊),

- Zhang-Hong(张宏), *et al.* Adsorption and photocatalytic detoxification of Cr(VI) Ion on TiO₂(Cr(VI)离子在TiO₂表面的吸附与光催化还原消除)[J]. *Environmental Science(China)*(环境科学), 1998, **3**: 80-83.
- [20] Li Yue-xiang(李越湘), Lv Gong-xuan(吕功煊), Li Shu-ben(李树本), *et al.* Photocatalytic hydrogen generation by pollutant formaldehyde as electron donor over Pt/TiO₂(污染物甲醛为电子给体Pt/TiO₂光催化制氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2002, **169**(4): 242-246.
- [21] Duan Qiu-yan(段秋宴), Fu Min(傅敏), Dong Fan(董帆), *et al.* Preparation and visible-light photocatalytic performance of TiO₂ modified by ammonia(氨改性二氧化钛的制备及可见光催化性能研究)[J]. *Journal of Synthetic Crystals(China)*(人工晶体学报), 2013, **42**(4): 677-682.
- [22] Huang Jing-jing(黄晶晶), Du Jun(杜军), Yu Yan-bin(余雁斌), *et al.* Influences of N-doping on photocatalytic property of titanium dioxide(氮掺杂对二氧化钛光催化性能的影响). *Inorganic Chemicals Industry(China)*(无机盐工业)[J]. 2013, **45**(9): 58-61.
- [23] Hang D W, Kim J, Park T J, *et al.* Mg-Doped WO₃ as a novel photocatalyst for visible light-induced water splitting catal. *lett [J]*, 2002, **80**(1/2): 53-57.
- [24] Wang Bao-hui(王宝辉), Wang De-jun(王德军), Li Tie-jin(李铁津). Studies on photoelectrochemical properties of porous silicon(多孔硅的光电化学特性研究)[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities(China)*(高等学校化学学报), 1997, **18**(4): 621-624.
- [25] Kormann C, Bahnemann D W, *et al.* Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions[J]. *Environ Sc Technol*, 1991, **25**: 494-500.
- [26] Liu Su-Qin(刘素芹), Dai Gap-Peng(戴高鹏), Liang Ying(梁英), *et al.* Fabrication and visible-light photocatalytic activity of in situ carbon and nitrogen Co-doped TiO₂ hollow sphere(原位碳、氮共掺杂二氧化钛空心球的制备与可见光光催化性能). *Acta Physico-Chimica Sinica(China)*(物理化学学报)[J]. 2013, **29**(3): 585-589.
- [27] Chen D M, Jiang Z Y, Geng J Q, *et al.* Carbon and nitrogen co-doped TiO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, **46**: 2741-2746.

Preparation and Visible Light Photocatalytic Activity of Silk Fibroin/TiO₂ Nanocomposite

ZHAO Lin, LIN Xiao-zhen, LAI Hong-bo, YU Fang-jie, CHEN Wen-ming, XIE Jun-quan,
LIN Ji-Hui, XIE Yan-zhao*

(Department of Chemistry and Life Sciences Minnan Science and Technology Institute Fujian Normal University,
Quanzhou 362332, China)

Abstract: A series of silk fibroin/TiO₂ nanocomposites were prepared by sol-gel method in different doping amount. Their visible light photocatalytic activities were also investigated. The samples were characterized by Particles size analysis, X-ray diffraction (XRD), UV-visible (UV-Vis) diffuse reflectance spectroscopy, flat band potentials, Zeta-potentials and element analysis, respectively. The results show that the visible light photocatalytic reduction efficiency for Cr(VI) and visible light photocatalytic degradation efficiency for HCOOH of silk fibroin/TiO₂-400 °C nanocomposite are 36% and 3.4% respectively when reaction time is for 2 h. The visible light absorbabilities of silk fibroin/TiO₂ nanocomposites are stronger than the pure TiO₂, and the strongest visible light absorbability is detected on silk fibroin/TiO₂-400 °C. Compared with pure TiO₂, the flat band potentials of silk fibroin/TiO₂ nanocomposites shift negatively to different degree, which indicates that the reductive capabilities of photoinduced electrons become stronger. The Zeta-potentials of TiO₂-400 °C, silk fibroin/TiO₂-300 °C, silk fibroin/TiO₂-400 °C and silk fibroin/TiO₂-500 °C are 29, 31, 36 and 33 mV, respectively. It shows that the dispersion of sol-gel system, which is formed by silk fibroin/TiO₂-400 °C in water, is the highest.

Key words: silk fibroin; titanium dioxide; X-ray diffraction; UV-Vis spectra; flat band potential