

# 大豆蛋白改性 TiO<sub>2</sub> 的制备及其可见光催化性能

谢艳招<sup>1</sup>, 王鑫<sup>1</sup>, 刘顺琴<sup>2</sup>, 郭丽城<sup>1</sup>, 赵林<sup>1</sup>

(1. 福建师范大学 闽南科技学院, 福建 泉州 362332; 2. 厦门大学 嘉庚学院, 福建 漳州 363105)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法制备了系列大豆蛋白改性 TiO<sub>2</sub> 复合催化剂. 通过元素分析、粒度分析、X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电镜 (FESEM)、紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis)、电化学等方法对所制备的样品进行了表征, 以亚甲基蓝为目标降解物, 研究了大豆蛋白改性 TiO<sub>2</sub> 的可见光催化性能. 结果表明, 大豆蛋白改性可以一步实现 C、N、H 多种非金属元素共掺杂; 相比纯 TiO<sub>2</sub>, 改性后复合催化剂的比表面积增大; 所有样品均为锐钛矿相; 煅烧温度为 400 °C 时, 复合催化剂的可见光吸收发生明显红移, 其禁带宽度较纯 TiO<sub>2</sub> 窄化了 0.32 eV; 大豆蛋白改性后, 复合材料的光电流密度增大; 在可见光照射下, 光催化反应 2 h 时, 大豆蛋白改性 TiO<sub>2</sub> 的亚甲基蓝降解效率最高可达 79.4%.

**关键词:** 大豆蛋白; 二氧化钛; 共掺杂; 光催化; 可见光吸收

**中图分类号:** O613; O646

**文献标志码:** A

半导体光催化氧化技术是一种消除污染的理想先进技术. TiO<sub>2</sub> 稳定、无毒、无二次污染, 光催化活性高, 被认为是最有前景的光催化剂<sup>[1-3]</sup>. 但 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度为 3.2 eV, 仅能吸收太阳光中 3% ~ 5% 的紫外光, 太阳光利用率及光量子效率低, 光生载流子复合率高<sup>[4-5]</sup>. 对 TiO<sub>2</sub> 进行非金属或过渡金属元素掺杂, 可调整其能带间隙和表面态, 拓展其光响应范围, 从而提高光催化活性<sup>[6]</sup>. 近年来, 非金属元素掺杂改性 TiO<sub>2</sub> 成为众多学者的研究热点. 实验中发现掺杂 C、N、F 等元素可使 TiO<sub>2</sub> 光吸收带红移, 且对紫外光吸收强度影响较小, 从而提高催化活性<sup>[7-9]</sup>. 其中, N 掺杂引起的 N 2p 与 O 2p 轨道杂化可导致带隙窄化, 被认为是拓宽 TiO<sub>2</sub> 光响应范围最有效的非金属掺杂元素<sup>[10]</sup>; C 掺杂能够在 TiO<sub>2</sub> 价带上方引进新的电子态, 从而减小半导体带隙, 使得材料产生可见光吸收, 另外, C 掺杂还可能给 TiO<sub>2</sub> 带来敏化作用, 从而引起可见光吸收<sup>[11]</sup>. 近年来, 众多研究发现非金属多元素共掺杂体系中不同杂质会对 TiO<sub>2</sub> 产生协同作用, 能在单掺杂 TiO<sub>2</sub> 体系的基础上进一步提高 TiO<sub>2</sub> 的可见光吸收能力, 增强其光催化活性<sup>[12]</sup>. 如 Chen 等<sup>[11]</sup> 用

溶胶-凝胶法合成了 C-N 共掺杂 TiO<sub>2</sub>, 发现 N 掺杂能减小 TiO<sub>2</sub> 的带隙, C 掺杂能起到敏化 TiO<sub>2</sub> 的作用, 两者的协同作用使得共掺杂体系的可见光催化活性优于单掺杂体系. 因此, 非金属多元素共掺杂体系的研究具有重要意义, 有望成为提高 TiO<sub>2</sub> 太阳光利用率及光量子产率的关键技术, 但此方法多需额外添加有毒或有刺激性的化学试剂, 对人体健康和环境均可带来不利影响, 且共掺杂体系的很多制备方法反应温度高、工艺繁琐且成本较高<sup>[13]</sup>, 这些不足在一定程度上限制了该改性手段的实际应用.

生物质掺杂纳米复合材料, 是当前纳米材料及生物材料研究的新方向, 相比化学材料, 生物质材料改性手段可大幅度提高功能材料的活性, 且工艺简单, 原材料廉价易得, 因而颇具发展前途, 但将生物质材料与纳米 TiO<sub>2</sub> 进行复合改性从而制备新型光催化剂的研究只处于起步阶段. 蛋白类物质由氨基酸组成, C、N、H 3 种非金属元素含量丰富, 以废弃蛋白类资源为改性 TiO<sub>2</sub> 的非金属元素源, 不仅可以变废为宝, 且在高温煅烧过程中, 由于生物质分子易发生氧化分解从而释放出多种非金属元素, 有望同步实现 C、N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 体系, 我们就

**收稿日期:** 2016-01-15; **修回日期:** 2016-05-10.

**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) (Project supported by science and technology project of Fujian Province Education Department of China (Grant No. JB12276) and young backbone teacher training fund project of Minnan Science and Technology Institute Fujian Normal University of China (Grant No. mkq201007)).

**作者简介:** 谢艳招 (1980-), 女, 硕士, 副教授, 主要从事纳米功能材料合成与应用研究. E-mail: yanzhaoxie@sina.com (XIE Yan-zhao, Born in 1980, female, master, associate professor, mainly engaged in the synthesis and application of nano functional materials).

丝素蛋白改性 TiO<sub>2</sub> 体系展开的实验研究及程修文等开展的以胱氨酸为掺杂元素源进行的 TiO<sub>2</sub> 改性研究工作均可提供有力依据<sup>[14-15]</sup>。大豆蛋白是指将豆粕除去大豆油和水溶性非蛋白成分以后得到的多种蛋白质的混合物,其氨基酸组成主要有甘氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、赖氨酸和色氨酸等,富含 C、N、H 等非金属元素<sup>[16]</sup>,且大豆蛋白来源广泛,价格低廉,在生产豆奶、豆浆、大豆蛋白粉等豆制品深加工过程中,常常产生大量含有大豆蛋白的废液,如不经处理,直接排放,既污染环境又浪费资源。为了寻找更加优良的生物质掺杂 TiO<sub>2</sub> 体系,进一步研究其结构与催化活性之间的关系,我们以大豆蛋白作为生物质原材料,通过溶胶-凝胶法制备了系列复合催化剂,研究了其光催化活性及其可能的可见光响应机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

大豆蛋白(生物试剂,上海华蓝化学);无水乙醇(分析纯,天津市福晨化学试剂厂);钛酸四丁脂(分析纯,天津市福晨化学试剂厂);硝酸(分析纯,广东汕头市西陇化工厂);亚甲基蓝(生物染色剂,天津市福晨化学试剂厂);无水硫酸钠(分析纯,天津市福晨化学试剂厂);氯化钠(分析纯,天津市福晨化学试剂厂)。

电子天平(EL104,杭州汇尔仪器);抽滤机(SHB-III,郑州长城科工贸有限公司);电热鼓风干燥箱(101-A,天津泰斯特公司);马弗炉(SXZB-10,沈阳电炉总厂);170 mL 具有平面窗口的 Pyrex 光反应器(上海上碧实验仪器有限公司);光反应器(自制: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);磁力搅拌器(78-1,金坛市富华仪器有限公司);离心机(TDL-40B,上海安亭科学仪器厂);超声波清洗仪(KQ5200E,江苏省昆山市淀山湖镇);紫外可见分光光度计(UV755B,上海佑科仪器仪表有限公司);X 射线衍射仪(Rigaku Ultima IV 型,日本理学电器公司);冷场发射扫描电子显微镜(JSM 6701F 型,日本电子株式会社);紫外-可见-近红外分光光度计(Cary5000 型,上海魅元科学仪器有限公司);元素分析仪(vario EL III 型,德国 Elementar 公司);纳米粒度仪(Malvern nanozs90 型,英国马尔文公司);电化学工作站(CHI660B,上海辰华公司)。

### 1.2 催化剂的制备

室温下将 15 mL 钛酸四丁酯缓慢(2~3 滴/秒)滴入到 75 mL 无水乙醇中,搅拌 30 min,快速加入 66 mL 稀硝酸 $[V_{(浓硝酸)} : V_{(蒸馏水)} = 1 : 49]$ ,剧烈搅拌 40 min,得均匀透明微黄色溶胶。将微黄色溶胶在 80 °C 烘干,得均匀半透明干凝胶,碾碎,得干凝胶颗粒。取定量大豆分离蛋白置于 100 mL 40 °C 蒸馏水中,抽滤,得黄色滤液。将上述所得干凝胶颗粒全部加入至黄色滤液中,浸渍 24 h,于 80 °C 烘干,碾碎,置于马弗炉中于一定温度煅烧一定时间,冷却至室温,碾碎,即得大豆蛋白改性 TiO<sub>2</sub> 复合催化剂,记为大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>。将 TiO<sub>2</sub> 干凝胶颗粒直接在马弗炉中于 400 °C 煅烧 2 h,即得纯 TiO<sub>2</sub>。

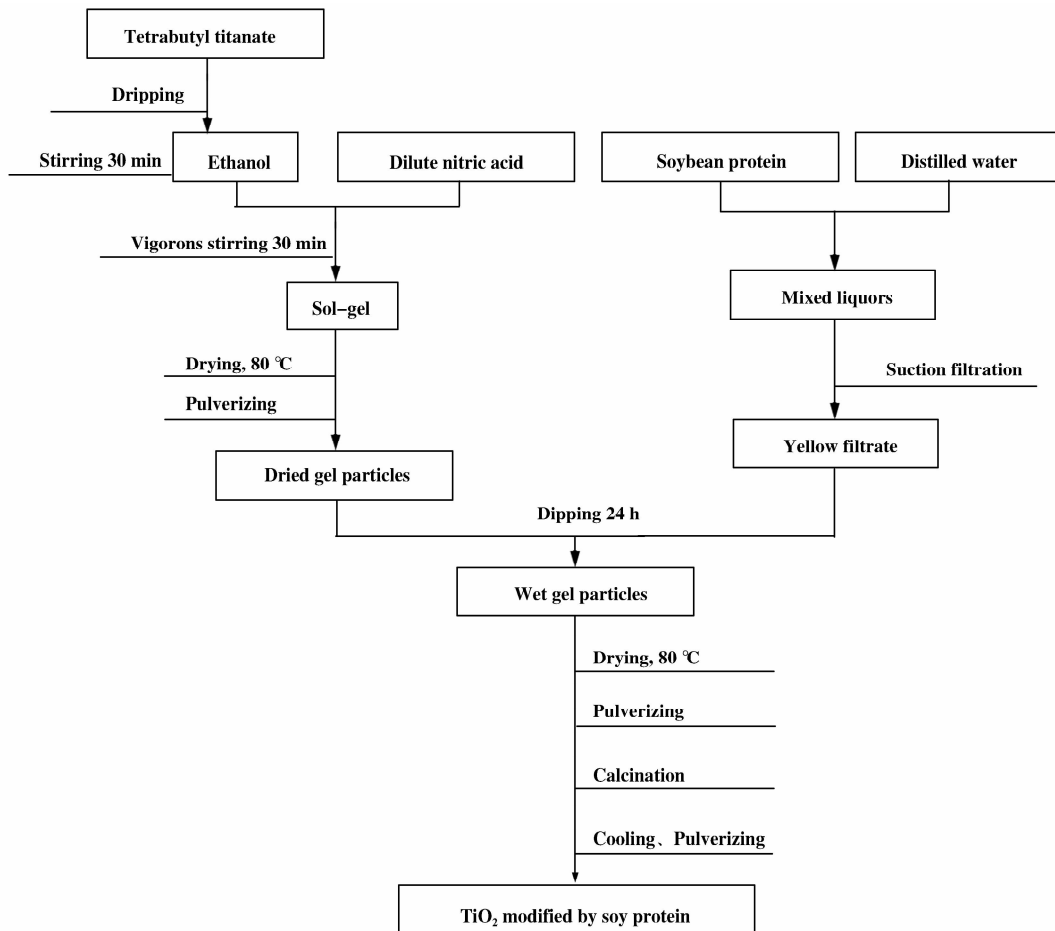
### 1.3 可见光催化活性评价

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 具有平面窗口的 Pyrex 光反应器中进行。催化剂的投放量为 0.10 g,反应液为 100 mL 20 mg · L<sup>-1</sup> 的亚甲基蓝溶液。反应前,先在暗处磁力搅拌 30 min,以达吸附平衡。根据光照前后溶液吸光度(A)变化计算亚甲基蓝的光催化降解率(D<sub>t</sub>): $D_t = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\%$ ,A<sub>0</sub>为光反应前的吸光度,A<sub>t</sub>为光反应后的吸光度,测定工作波长为 663 nm。

### 1.4 电化学实验

将 SnO<sub>2</sub> 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 SnO<sub>2</sub> 导电玻璃上,风干后于 300 °C 煅烧 30 min,冷至室温,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纯 TiO<sub>2</sub> 或大豆蛋白/TiO<sub>2</sub> 复合膜电极,对电极为 Pt 电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),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。测试之前将所制工作电极活化 6 h。得到光电流-时间曲线时,电解质溶液为 0.50 mol · L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液,工作电压为 -0.4 V;获得线性扫描伏安曲线时,电解质溶液为 0.10 mol · L<sup>-1</sup> NaCl 溶液,扫描范围为 0.2 ~ 0.8 V;测定电化学阻抗时,电解质溶液采用 0.50 mol · L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液,信号频率范围为 10<sup>5</sup> ~ 10 Hz。

图1 大豆蛋白改性 TiO<sub>2</sub> 的制备流程图Fig. 1 Flow chart of preparation of TiO<sub>2</sub> modified by soy protein

## 2 结果与讨论

### 2.1 元素分析

复合催化剂的元素分析结果如表1所示,由表可知,经大豆蛋白改性后,可一步实现C、N、H3

表1 大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>的元素分析Table 1 Elemental analysis of Soy protein /TiO<sub>2</sub>

Sample/%	Soy protein /TiO <sub>2</sub>
C	1.67
H	1.53
N	0.58

种非金属元素的三元共掺体系.当煅烧温度为400 °C,煅烧时间为2 h,大豆蛋白添加量为10 g时,

制备的复合催化剂中C、N、H含量分别为1.67%、0.58%及1.53%.大豆分离蛋白主要成分为蛋白质,其基本结构单元为氨基酸,含有丰富的C、N、H等非金属元素,因此可同时实现多元素共掺.C的2p轨道与O的2p轨道进行杂化,使得带隙变窄<sup>[17]</sup>.但也有研究显示C掺杂容易形成深杂质能级,成为光生空穴和光生电子复合中心,因此虽然在一定程度上降低了载流子的跃迁能量,但常常光催化效率不够高<sup>[18]</sup>.N原子与O原子半径相似,掺杂过程中N容易取代晶格O,改变晶格常数,形成晶格缺陷,产生应变能,对应变能的补偿作用使O原子逃离晶格,从而起到捕获空穴的作用,降低了光生载流子的复合几率,有效提高了光催化活性<sup>[19]</sup>.也有人认为N能以间隙位形式掺杂,而且间隙位N掺杂能够更大程度地减小禁带宽度<sup>[20]</sup>.还有研究表明,N掺杂容易引起半填充浅杂质能

级,非常有利于光生载流子的产生,从而提高光催化活性<sup>[18]</sup>. 样品中的 H 元素能与 TiO<sub>2</sub> 表面的 O 原子作用形成表面羟基,表面羟基能捕获光生空穴产生强氧化性羟基自由基,在降解污染物中有着重要作用<sup>[21]</sup>. 基于密度泛函的能带结构研究显示 C 杂质形成的 1 条施主能级与 2 条受主能级以及 N 杂质形成的 1 条浅受主能级可发生协同作用,能极大提高光生电子与空穴的产生率<sup>[18]</sup>,加上 H 的存在暗示着催化剂表面含有丰富的表面羟基,因此 C、N、H 三元共掺体系极可能进一步增强协同作用,从而表现更高的光催化活性.

## 2.2 粒度分析

表 2 为不同煅烧温度所得催化剂的粒径及体积

比表面积,样品煅烧时间均为 2 h,复合催化剂的大豆蛋白添加量均为 10 g. 与纯 TiO<sub>2</sub> 相比,复合催化剂的平均粒径均变小,比表面积均增大. 这很可能是因为大豆蛋白的存在一定程度上抑制了晶粒的团聚,且有机物分解时极有可能造成孔结构<sup>[22]</sup>. 一般而言,比表面积越大,有利于活性位的增多,因而有利于光催化活性的提高. 表中数据显示,400 °C 条件下所得样品比表面积最大,煅烧温度继续升高,比表面积反而下降,这极有可能是温度过高导致掺杂的非金属元素氧化溢出所致<sup>[23]</sup>. 当煅烧温度为 300 °C 时,又有可能因为温度过低导致样品结晶度较低,使得比表面积下降. 因此,大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>-400 °C 极可能显示较好的光催化活性.

表 2 TiO<sub>2</sub> and 大豆蛋白/TiO<sub>2</sub> 的粒径及比表面

Table 2 Particle size and specific surface area of TiO<sub>2</sub> and soy protein/TiO<sub>2</sub>

Sample	Particle size/(d, nm)	BET specific surface/(cm <sup>2</sup> · cm <sup>-3</sup> )
Soy protein /TiO <sub>2</sub> -500 °C	501.7	1.2×10 <sup>6</sup>
Soy protein /TiO <sub>2</sub> -400 °C	390.6	1.5×10 <sup>6</sup>
Soy protein /TiO <sub>2</sub> -300 °C	485.2	1.3×10 <sup>6</sup>
TiO <sub>2</sub> -400 °C	629.9	0.95×10 <sup>6</sup>

## 2.3 相结构与形貌

图 2 为样品的 XRD 图谱,样品煅烧时间均为 2 h,复合催化剂的大豆蛋白添加量均为 10 g. 由图可知,4个样品均表现明显的锐钛矿相衍射峰,表

明经大豆蛋白改性后,复合催化剂的晶型结构未发生明显改变. 有研究表明,N 掺杂或者 C 掺杂均不会造成 TiO<sub>2</sub> 晶相的改变<sup>[20,24]</sup>,这与我们的实验结果一致.

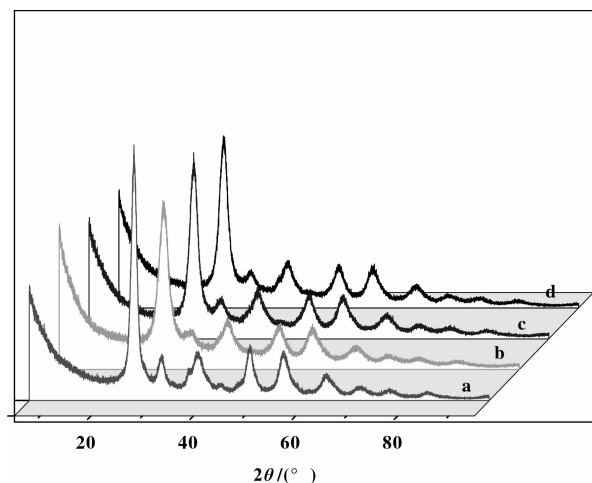


图 2 TiO<sub>2</sub> 及大豆蛋白/TiO<sub>2</sub> 的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> and soy protein/TiO<sub>2</sub>

- a. TiO<sub>2</sub>-400 °C ; b. Soy protein/TiO<sub>2</sub>-300 °C  
c. Soy protein/TiO<sub>2</sub>-400 °C ; d. Soy protein/TiO<sub>2</sub>-500 °C

由 Jade 软件对图 2 进行拟合分析,可计算出样品的晶格间距、相对结晶度和晶格畸变常数,数据如表 3 所示,其中,相对结晶度采用锐钛矿(101)晶面衍射峰的相对强度之比进行计算. 表 3 显示,相对于纯 TiO<sub>2</sub>,复合催化剂的晶格间距没有发生明显改变,这说明掺杂的非金属元素没有进入 TiO<sub>2</sub> 晶格内部,而是在晶界或晶格隙间形成键合结构<sup>[21]</sup>. 但复合材料的结晶程度均比纯 TiO<sub>2</sub> 更高,其中 400 °C 所得复合催化剂结晶程度最好. 表中数据还显示,经大豆蛋白改性后,TiO<sub>2</sub> 晶格畸变程度均变大,其中 300 °C、400 °C 所得复合样品晶格畸变程度相当,均大于 500 °C 所得复合样品. 高结晶度可在一定程度上抑制电子与空穴的复合,有利于活性提高<sup>[25]</sup>. 在光照状态下扭曲的晶格原子能不断吸收光子,引起自由能升高,倾向于恢复自由能更低的原始晶格状态,这种晶格畸变驱动力能将吸附在表

面的有机分子的化学键断开,使其降解.而大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>-400 °C 的结晶度最高,晶格畸变最大,预

示着该样品极可能表现较好的光催化活性,与粒度分析结果一致.

表3 样品的 XRD 分析结果

Table 3 Analytic results of XRD for the samples

Sample	Lattice distance/nm	Crystallinity	Lattice distortion/ $\epsilon$
Soy protein/TiO <sub>2</sub> -300 °C	0.35004	23.28%	0.03676
Soy protein/TiO <sub>2</sub> -400 °C	0.34948	26.94%	0.03678
Soy protein/TiO <sub>2</sub> -500 °C	0.34918	23.21%	0.03326
TiO <sub>2</sub> -400 °C	0.34966	22.05%	0.02871

图3 为大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>-400 °C (a, c) 和纯 TiO<sub>2</sub> (b, d) 的 FESEM 照片,样品煅烧时间均为 2 h,复合催化剂中大豆蛋白的添加量为 10 g. 从图中可以看出,经大豆蛋白改性后粒径尺寸有所减小,材料表面更加粗糙,这与粒度分析的结果一致. 非金属元素的掺入可在一定程度上抑制晶体颗粒的生长<sup>[20]</sup>. 复合催化剂的表面粗糙结构可能源于粒子堆积,这种粗糙表面保证了复合材料的比表面积<sup>[26]</sup>. 因而经大豆蛋白改性后样品在形貌上得到了优化.

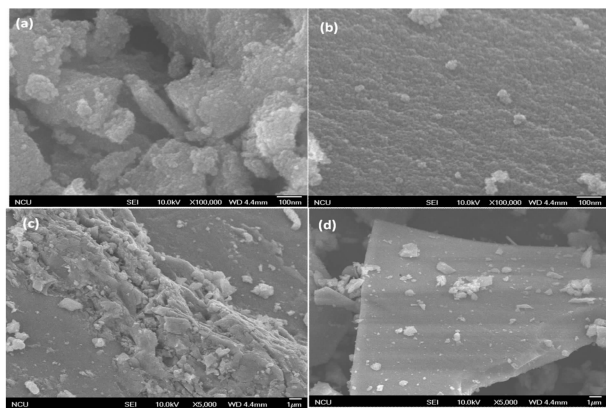


图3 大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>-400 °C 及 TiO<sub>2</sub>-400 °C 的扫描电镜图

Fig. 3 FESEM images of Soy protein/TiO<sub>2</sub>-400 °C

(a, c) and TiO<sub>2</sub>-400 °C (b, d)

## 2.4 UV-Vis 表征

图4 为大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>-400 °C (a) 与纯 TiO<sub>2</sub> (b) 的紫外-可见漫反射图谱,样品煅烧时间均为 2 h,复合催化剂中大豆蛋白的添加量为 10 g. 由图可知,纯 TiO<sub>2</sub> 只吸收波长小于 380 nm 的紫外光,而经大豆蛋白改性后其光谱响应范围可拓展至可见光区,且可见光吸收能力大大提高的同时,其紫外吸

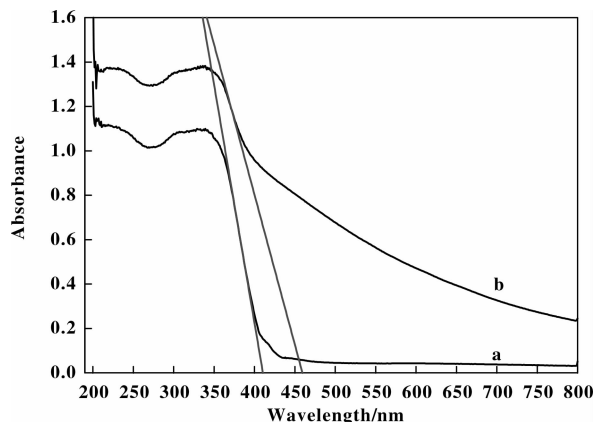


图4 TiO<sub>2</sub>-400 °C (a) 及大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>-400 °C 的 UV-Vis 谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of TiO<sub>2</sub>-400 °C (a) and

Soy protein/TiO<sub>2</sub>-400 °C (b)

收能力也得到提升. 与纯 TiO<sub>2</sub> 相比,复合样品的吸收边带发生明显红移,禁带宽度变窄. 根据公式:  $E_g = 1240/\lambda_g$  计算可知其禁带宽度由 3.02 eV 窄化到 2.70 eV,窄化了 0.32 eV. 根据文献报道, C 原子进入 TiO<sub>2</sub> 晶格间隙能够导致吸收边带红移<sup>[27]</sup>, 间隙 N 掺杂也能大幅度窄化禁带宽度<sup>[20]</sup>. 结合元素分析及 XRD 表征结果,可推测复合样品禁带宽度的窄化极可能是由于 C、N 元素的间隙掺杂所导致. 这说明大豆蛋白改性 TiO<sub>2</sub> 的光吸收能力大幅度提升,这将有利于光催化活性的提高.

## 2.5 FTIR 分析

复合样品的 FTIR 光谱见图 5. 在 3 416.21 cm<sup>-1</sup> 出现的峰均归属于表面羟基的伸缩振动峰,表面羟基能捕获光生空穴产生强氧化性羟基自由基,另外,表面羟基还可成为活性中心而改变反应物的吸附形态并影响反应物分子的催化反应. 复合样品在 1 708.70 cm<sup>-1</sup> 处出现的吸收峰对应 C=O 的伸

缩振动, 即碳原子掺入到 TiO<sub>2</sub> 晶格中的间隙位置形成碳酸盐, 这进一步说明样品禁带宽度的窄化极可能是由于非金属元素的间隙掺杂所导致的. 复合样品在 400 ~ 800 cm<sup>-1</sup> 范围内出现的肩峰可能是 Ti-O 伸缩振动所致<sup>[15]</sup>.

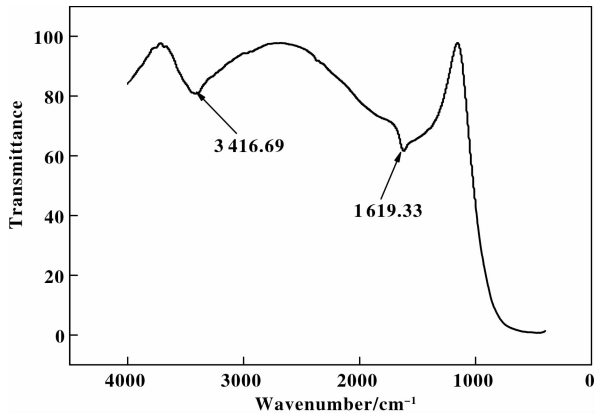


图 5 大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>-400 °C 的 FTIR 谱

Fig. 5 FTIR spectra of Soy protein /TiO<sub>2</sub>-400 °C

## 2.6 电化学性能

2.6.1 光电流-时间曲线 图 6、7 为催化剂的光电流-时间曲线, 复合样品的大豆蛋白添加量均为

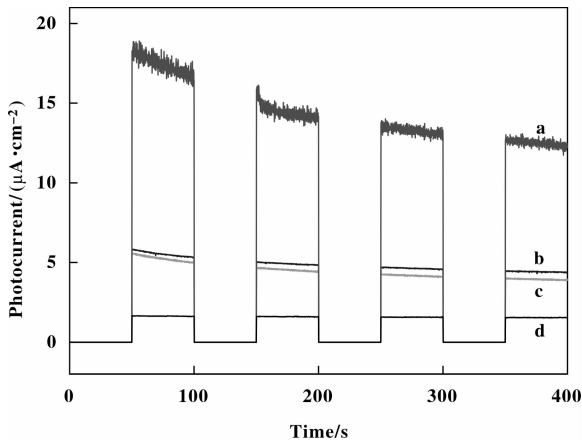


图 6 TiO<sub>2</sub> 及大豆蛋白/ TiO<sub>2</sub> 在-0.4 V 下的光电流响应

Fig. 6 The transient photocurrent responses of TiO<sub>2</sub> and Soy protein/TiO<sub>2</sub> to light irradiation recorded at -0.4 V

a. Soy protein/TiO<sub>2</sub>-2 h; b. Soy protein/TiO<sub>2</sub>-30 min;  
c. Soy protein/TiO<sub>2</sub>-1 h; d. TiO<sub>2</sub>-2 h

10 g. 由图可知, 催化剂在黑暗条件下的光电流密度均为零, 而光照条件下, 复合材料的光电流密度

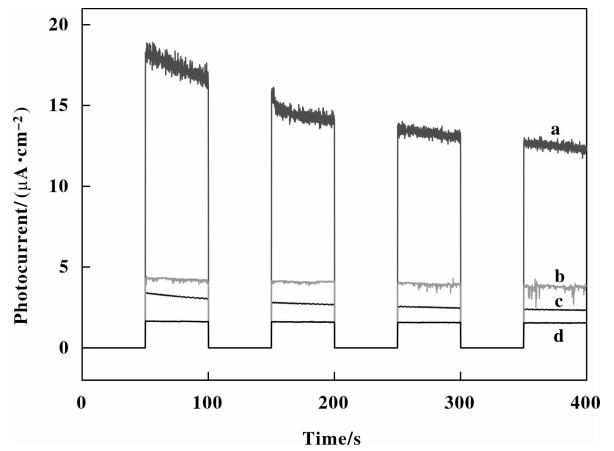


图 7 TiO<sub>2</sub> 及大豆蛋白/ TiO<sub>2</sub> 在-0.4 V 下的光电流响应

Fig. 7 The transient photocurrent responses of TiO<sub>2</sub> and Soy protein/TiO<sub>2</sub> to light irradiation recorded at -0.4 V

a. Soy protein/TiO<sub>2</sub>-400 °C; b. Soy protein/TiO<sub>2</sub>-600 °C  
c. Soy protein/TiO<sub>2</sub>-500 °C; d. TiO<sub>2</sub>-400 °C

均大于纯 TiO<sub>2</sub>. 从图 6、7 可以看出, 煅烧时间和煅烧温度均会对复合催化剂的光电流密度造成影响, 当煅烧时间为 2 h, 煅烧温度为 400 °C 时, 得到的复合样品的光电流密度最大, 约为 13 μA · cm<sup>-2</sup>. 较高的光电流密度暗示着较高的电荷转移速率, 有利于光生电子和光生空穴的分离, 抑制光生载流子复合<sup>[28]</sup>, 从而提高光催化活性. 这与粒度分析、XRD、UV-Vis 表征实验结果相吻合.

2.6.2 线性扫描伏安图谱 图 8 为大豆蛋白/ TiO<sub>2</sub>-400 °C (a) 与纯 TiO<sub>2</sub> (b) 薄膜电极在三电极体

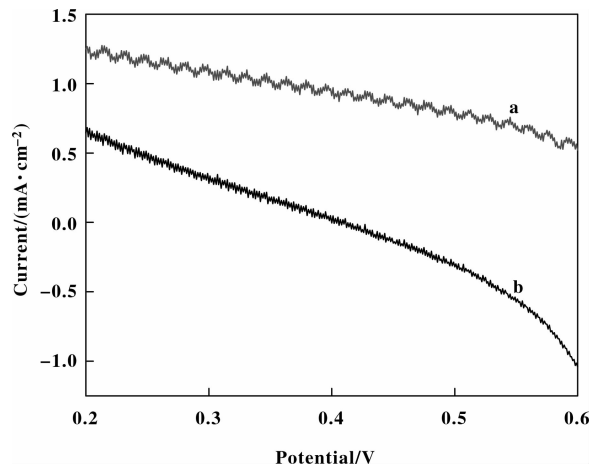


图 8 大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>-400 °C 及 TiO<sub>2</sub>-400 °C 的线性扫描伏安曲线

Fig. 8 The LSV plots of Soy protein/TiO<sub>2</sub>-400 °C (a) and TiO<sub>2</sub>-400 °C (b)

系中的线性扫描伏安(LSV)曲线图,样品煅烧时间均为2 h,复合催化剂中大豆蛋白的添加量为10 g.影响外电力电流的主要因素是光催化剂的有效数量和光生载流子的复合率<sup>[29]</sup>,催化剂有效数量越大,电子和空穴的复合率越低,光电流越大.从图8可以看出,经大豆蛋白改性后,样品的外电力光电流明显增大,说明复合催化剂的有效活性位增多,光生载流子复合率降低,这都有利于光催化活性的提高,这与光电流-时间曲线实验结果一致.

2.6.3 电化学阻抗谱 图9是大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>-400 °C (a)和纯TiO<sub>2</sub>(b)的EIS Nyquist图,样品煅烧时

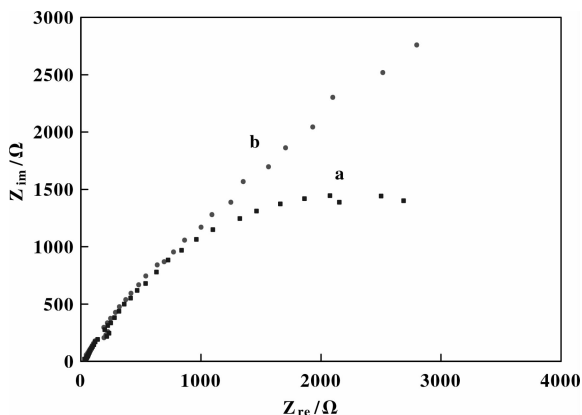


图9 大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>-400 °C和TiO<sub>2</sub>-400 °C的电化学阻抗谱  
Fig. 9 EIS Nyquist plots of the photocatalytic degradations of Soy protein/TiO<sub>2</sub>-400 °C (a) and TiO<sub>2</sub>-400 °C (b)

间均为2 h,复合材料的大豆蛋白添加量为10 g.由图可知,复合材料的阻抗圆弧半径比纯TiO<sub>2</sub>小.圆弧半径的大小对应着电荷转移电阻的大小和光生载流子的分离效率<sup>[30]</sup>,一般而言,圆弧半径越小,电荷转移电阻越小,光生载流子分离效率越高.同时,阻抗圆弧半径越小,还说明反应需要克服的能垒变小,光催化反应速率越大<sup>[31-32]</sup>.在复合样品中,H有可能充当了光生载流子传输过程中的表面态<sup>[30]</sup>,减小了电荷转移电阻,有效地转移了光生电

子,从而提高了光生电子与空穴的分离效率并提高了光催化反应速率,这些变化均有利于光催化活性的提高.

## 2.7 可见光光催化活性

图10为制备的样品对亚甲基蓝的降解时间曲线图,样品煅烧时间均为2 h,复合材料的大豆蛋白添加量为10 g.从图8可知,催化剂样品对亚甲基蓝的光催化降解反应适应一级反应动力学,大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>-400 °C和纯TiO<sub>2</sub>的反应速率常数分别为0.397 h<sup>-1</sup>和0.026 h<sup>-1</sup>.可以看出,经大豆蛋白改性后,复合材料的可见光光催化活性远高于纯TiO<sub>2</sub>.

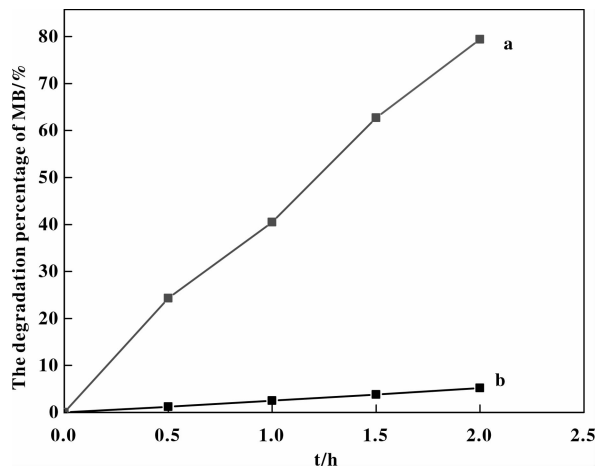


图10 大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>-400 °C及TiO<sub>2</sub>-400 °C对亚甲基蓝的可见光降解效率

Fig. 10 Photocatalytic degradation efficiency of Soy protein/TiO<sub>2</sub>-400 °C (a) and TiO<sub>2</sub>-400 °C (b) for MB in visible light irradiation

$$C_{0(\text{MB})} = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, m_{(\text{catalyst})} = 0.1 \text{ g}$$

从表4可以看出,当大豆蛋白添加量为10 g,煅烧温度为400 °C,煅烧时间为2 h时,复合材料对亚甲基蓝的降解效果最好,可见光催化活性最高,这与粒度分析、XRD、电化学实验结果一致.

表4 制备条件对光催化活性的影响

Table 4 Effect of preparation conditions on the photocatalytic activity

Preparation conditions	The addition amount of soy protein/g					Calcination temperature/°C					Calcination time/h			
	1	5	10	15	20	200	300	400	500	600	0.5	1.0	2.0	3.0
The degradation rate of MB/%	6.3	50.4	79.4	70.8	41.2	14.0	56.1	79.4	64.8	59.9	7.1	59.4	79.4	38.6

当煅烧温度、煅烧时间均保持 400 °C、2 h 时, 不同的大豆蛋白添加量将导致不同的可见光催化活性, 大豆蛋白添加量出现峰值. 这很可能是因为适量的非金属元素掺杂可在一定程度上抑制晶体颗粒生长, 增大比表面积, 增加活性中心, 窄化禁带宽度, 增强可见光吸收, 从而提高可见光催化活性. 但过量的掺杂物很可能会包裹在 TiO<sub>2</sub> 表面<sup>[23]</sup>, 使之发生团聚现象, 并影响半导体对光的吸收, 反而使催化活性下降. 当大豆蛋白添加量、煅烧时间保持 10 g、2 h 时, 不同的煅烧温度也会对光催化活性造成影响, 同样出现峰值. 这主要是因为 400 °C 时, 所得复合样品结晶程度最好, 比表面积最大, 因而光催化活性最佳. 当大豆蛋白添加量、煅烧温度保持 10 g、400 °C 时, 不同的煅烧时间对光催化活性的影响, 同样出现了峰值. 这很可能是因为煅烧时间较短时, 掺杂元素主要位于催化剂的表面或者近表面, 当煅烧时间延长时, 掺杂元素才可能进入催化剂本体, 且晶粒生长也比较完全, 因此光催化活性较高, 而煅烧时间过长, 又会引起晶粒发生聚集, 还有可能使已经进入催化剂本体的掺杂元素逸出<sup>[33-34]</sup>.

催化剂能否实现工业化的关键之一还在于它能否长期保持活性. 我们将使用过的催化剂离心分离后, 用蒸馏水冲洗干净, 并烘干, 进行下一周期实验, 结果如图 11 所示. 从图中可知, 制备的复合样品重复使用 10 次, 其可见光催化活性基本保持不变, 说明该复合材料的稳定性较好.

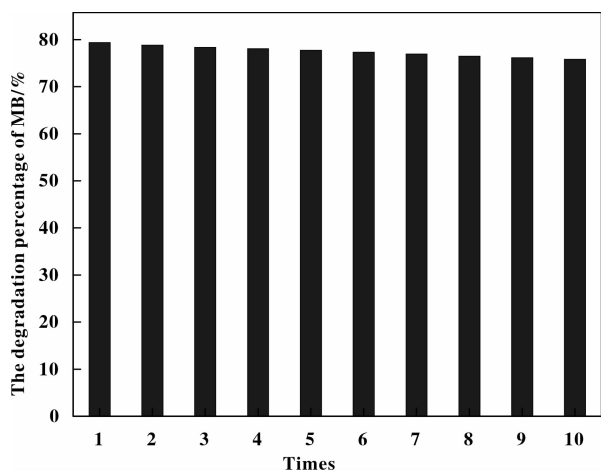


图 11 大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>-400 °C 在可见光条件下的重复性效果

Fig. 11 Effects of repetitive use of Soy protein/TiO<sub>2</sub>-400 °C under visible light irradiation

$$C_{0(\text{MB})} = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, m_{(\text{catalyst})} = 0.1 \text{ g}$$

### 3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了大豆蛋白改性 TiO<sub>2</sub> 复合催化剂, 结果表明, 经大豆蛋白改性后, 可实现 C、N、H 三元共掺体系, 所得复合样品均为锐钛矿相, 催化剂的粒度变小, 比表面积增大, 结晶程度增大. 大豆蛋白/TiO<sub>2</sub>-400 °C 与纯 TiO<sub>2</sub> 相比, 吸收边带发生明显红移, 禁带宽度窄化了 0.32 eV, 紫外及可见光吸收能力明显增强. 与纯 TiO<sub>2</sub> 相比, 复合催化剂的光电流密度增大, 电化学阻抗圆弧半径变小, 光生载流子分离效率增大. 当大豆蛋白添加量为 10 g, 煅烧时间为 2 h, 煅烧温度为 400 °C 时, 所得大豆蛋白改性 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性最好, 在可见光下对亚甲基蓝的降解效率可达 79.4%.

#### 参考文献:

- [1] Li Y X, Xie Y Z, Peng S Q, *et al.* Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/TiO<sub>2</sub> [J]. *Chemos*, 2006, **63**(8): 1312-1318.
- [2] a. Li Yue-xiang (李越湘), Xie Yan-zhao (谢艳招), Pen Shao-qin (彭绍琴), *et al.* Photocatalytic hydrogen generation using glucose and sucrose as electron donors over Pt/TiO<sub>2</sub> (以葡萄糖和蔗糖为电子给体在 Pt/TiO<sub>2</sub> 上光催化制氢) [J]. *Chem J Chin Univer* (高等学校化学学报), 2007, **28**(1): 156-158.  
b. Zhang Jian-qi (张剑琦), Li Li (李莉), Liu Di (柳迪), *et al.* Preparation of three-dimensionally ordered macroporous composite ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic degradation of organic pollutants under multiple modes (3DOM TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合材料制备与多模式光催化降解有机污染物) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 348-358.  
c. Li Cao-long (李曹龙), Lei Zi-qiang (雷自强), Wang Qi-zhao (王其召), *et al.* Synthesis of TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts photocatalyst for water splitting to H<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带光催化剂的制备及分解水产氢性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 382-389.  
d. Wang Ting (王婷), Yan Xiao-qing (严孝清), Zhao Shi-shun (赵士舜), *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of three-dimensionally ordered mesoporous/macroporous TiO<sub>2</sub> microspheres (三维有序介孔/大孔 TiO<sub>2</sub> 微球的制备、表征及光催化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 359-366.
- [3] a. Ewa K, Mahaney O O P, Ryu A, *et al.* Visible-light-



- induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces [J]. *Phys Chemis Chem Phys*, 2010, **12**(10): 234-235.
- b. Zhang Li-na(张丽娜), Deng You-quan(邓友全), Shi Feng(石峰). Preparation of Fe-doped TiO<sub>2</sub> for the selective oxidation of aromatic alcohols with oxygen under visible light irradiation(Fe 掺杂改性 TiO<sub>2</sub> 的制备及其可见光催化醇氧化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(2): 179-187.
- c. Sun Sheng-nan(孙圣楠), Li Chun-hu(李春虎), Yang Wei-wei(杨微微), et al. Photocatalytic removal of NO from flue gas by TiO<sub>2</sub> loaded on semi-coke prepared by sol-gel method(溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 负载活化半焦光催化烟气脱硝) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(2): 188-196.
- [4] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics [J]. *J Phys Chem*, 1994, **98**(51): 13669-13679.
- [5] Ohno T, Akiyoshi M, Umabayashi T, et al. Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light [J]. *Appl Catal A Gener*, 2004, **265**(1): 115-121.
- [6] Xiong Z, Zhao X S. Nitrogen-doped titanate-anatase core-shell nanobelts with exposed 101 anatase facets and enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *J Amer Chem Soc*, 2012, **134**(13): 5754-5757.
- [7] Jong Sung P, Wonyong C. Enhanced remote photocatalytic oxidation on surface-fluorinated TiO<sub>2</sub> [J]. *Langm Acs J Surf & Coll*, 2004, **20**(26): 11523-11527.
- [8] Torres G R, Lindgren T, Lu J, et al. Photoelectrochemical study of nitrogen-doped titanium dioxide for water oxidation [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(19): 5995-6003.
- [9] Ding Shuang(丁双), Zhu Guo-wei(朱国巍), Wang Rui-wei(王润伟), et al. Synthesis of carbon-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> visible-light photocatalytic materials via one pot solvothermal method(一步溶剂热法合成 C 掺杂介孔 TiO<sub>2</sub> 可见光催化材料) [J]. *Chem J Chin Univer*(高等学校化学学报), 2014, **35**(5): 1016-1022.
- [10] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Sci*, 2001, **293**(13): 269-271.
- [11] Chen X, Liu L, Peter Y Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals [J]. *Sci*, 2011, **311**(6018): 746-750.
- [12] Liu J. Carbon and nitrogen Co-doped TiO<sub>2</sub> with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Indus & Engin Chem Res*, 2007, **46**(9): 2741-2746.
- [13] Hari Ba-la(哈日巴拉), Guo Jing-yu(郭金毓), A Runa(阿茹娜), et al. Preparation and visible light photocatalytic properties of nitrogen and carbon Co-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline(氮和碳共掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米晶的制备及可见光催化性能) [J]. *Chem J Chin Univer*(高等学校化学学报), 2012, **33**(12): 2716-2721.
- [14] Zhao Lin(赵林), Lin Xiao-zhen(林小贞), Lai Hong-bo(赖宏波), et al. Preparation and visible light photocatalytic activity of silk fibroin /TiO<sub>2</sub> nanocomposite(丝素蛋白/TiO<sub>2</sub> 复合催化剂的制备及其可见光催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, (03): 275-282.
- [15] Chen Xiu-wen(程修文), Yu Xiu-juan(于秀娟). Synthesis and characterization of C-N-S-tertiary doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its photocatalytic activity (C-N-S-TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备、表征及其性能) [J]. *Chin J Appl Chem*(应用化学), 2012, **29**(3): 291-295.
- [16] Tian Kun(田琨), Guan Juan(管娟), Shao Zheng-zhong(邵正中), et al. Structural and functional study of soybean protein isolation(大豆分离蛋白结构和性能) [J]. *Pro Chem*(化学进展), 2008, **20**(4): 565-573.
- [17] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2-x</sub> N<sub>x</sub> Powders [J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(23): 5483-5486.
- [18] Tian Y, Feng Q, Shoubing D, et al. Effect of red shift in rutile TiO<sub>2</sub> caused by nonmetallic impurity C, N, S Co-Doping [J]. *Acta Opt Sin*, 2013, **33**(8): 0816004-0816638.
- [19] Zhang Yuan-li(张理元), Liu Zhong-xin(刘钟馨), Yu Xiao-long(于晓龙), et al. Preparation and photocatalysis property of N doped TiO<sub>2</sub> nanotube(N 掺杂二氧化钛纳米管的制备及光催化性能研究) [J]. *Tanium Ind Pro*(钛工业进展), 2010, **27**(4): 16-19.
- [20] Yu Y Y, Yu M Y, Zhang Y, et al. Preparation and mechanism of N-doped TiO<sub>2</sub> powders [J]. *Chin J Inorg Chem*, 2013, **29**(8): 1657-1662.
- [21] Jiang H, Wang Q, Li J, et al. Sol-hydrothermal preparation of N-P-TiO<sub>2</sub> nano-particles for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under sunlight irradiation [J]. *Acta Chim Sin*, 2012, **70**(20): 2173-2178.
- [22] Duan Qiu-yan(段秋宴), Fu Min(傅敏), Dong Fan(董帆), et al. Preparation and visible-light photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> modified by ammonia(氨改性二

- 氧化钛的制备及可见光催化性能研究) [J]. *J. Syn Crys* (人工晶体学报), 2013, **42**(04): 677-682+687.
- [23] 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) [J]. *Inorg Chem Ind* (无机盐工业), 2013, **45**(9): 58-61.
- [24] Li Xiang-qing (李向清), Kang Shi-dao (康诗钊), Tang Yun-qiu (唐韵秋), *et al.* Preparation and visible light photocatalytic activity of carbon doped titanium dioxide nanotubes (碳掺杂的二氧化钛纳米管的制备及其可见光催化性能) [J]. *Chin J Appl Chem* (应用化学), 2013, **30**(2): 178-184.
- [25] Wu Yu-ping (吴玉萍), Zhou Zhong-hua (周忠华), Meng Yan-chao (孟彦超), *et al.* Hydrogen titanate nanotubes precursor to TiO<sub>2</sub> preparation: Influence of hydrothermal media on crystallinity and photocatalytic activity (钛酸纳米管前驱体水热制备 TiO<sub>2</sub>: 水热媒介对结晶度及光催化活性的影响) [J]. *Chin J Inorg Chem* (无机化学学报), 2011, **27**(3): 473-479.
- [26] Guo Wei (郭薇), Wang Kai (王开), Shen Yi-hua (沈艺花), *et al.* A simple template synthesis of hierarchically mesoporous TiO<sub>2</sub> microsphere for dye-sensitized solar cells (简易模板剂法制备多级介孔 TiO<sub>2</sub> 微球及其在染料敏化太阳能电池中的性能) [J]. *Acta Phys - Chim Sin* (物理化学学报), 2013, (1): 82-88.
- [27] Gu D E, Lu Y, Yang B C, *et al.* Facile preparation of micro-mesoporous carbon-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts with anatase crystalline walls under template-free condition [J]. *Chem Commun*, 2008, **21**(21): 2453-2455.
- [28] Mou Z, Wu Y, Sun J, *et al.* TiO<sub>2</sub> nanoparticles-functionalized N-doped graphene with superior interfacial contact and enhanced charge separation for photocatalytic hydrogen generation [J]. *Acs Appl Mater & Inter*, 2014, **6**(16): 13798-13806.
- [29] Tong Ling-fang (童玲方), Chen Qun-hua (陈群华), Shen Yong-gao (沈永高), *et al.* Preparation of CuO/BiVO<sub>4</sub> photocatalyst and its application for visible-light-induced photocatalytic degradation of toluene (CuO/BiVO<sub>4</sub> 催化剂制备及其可见光降解甲苯效果研究) [J]. *Environ Prot* (能源环境保护), 2014, **28**(4): 38-41.
- [30] Liu Hong (刘鸿), Wu Ming (吴鸣), Wu He-jin (吴合进), *et al.* Photocatalytic activity and electrochemical impedance spectroscopy of TiO<sub>2</sub> thermally treated by hydrogen (氢处理二氧化钛的光催化性能及电化学阻抗谱) [J]. *Acta Phys - Chim Sin* (物理化学学报), 2001, **17**(3): 286-288.
- [31] Huang Fang-fang (黄方方), Nan Juan-min (南娟敏), Sun Qun-ning (孙群宁). Investigation on the TiO<sub>2</sub> thin film photocatalytic property characterized in methyl orange solution by electrochemical impedance method (TiO<sub>2</sub> 光催化甲基橙电化学阻抗法表征的研究) [J]. *Appl Chem Indus* (应用化工), 2010, **39**(12): 1905-1907.
- [32] Liang Y P, Jia J P, Wu X F. The Photocatalytic properties and electrochemical impedance spectroscopy of Co<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> thin film [J]. *Chin J Inorg Chem*, 2010, **26**(4): 633-638.
- [33] Zhang Wen-jie (张文杰), Xin Hong-liang (辛宏亮), Li Ru-yuan (李汝愿), *et al.* Effects of calcination time on properties of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite materials (煅烧时间对 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合光催化材料性能的影响) [J]. *Trans Mater Heat Treat* (材料热处理学报), 2013, **34**(4): 7-11.
- [34] Deng Fang (邓芳), Li Yue-xiang (李越湘), Luo Xu-biao (罗旭彪), *et al.* The effect of calcination temperature, calcination time and Fe<sup>3+</sup> doped amount on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> (煅烧温度、煅烧时间和 Fe<sup>3+</sup> 掺杂量对 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的影响) [J]. *Mater Rev* (材料导报), 2010, **24**(10): 83-86.

## Preparation and Visible-light Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Composite Catalyst Modified by Soy Protein

XIE Yan-zhao<sup>\*1</sup>, WANG Xin<sup>1</sup>, LIU Shun-qin<sup>2</sup>, GUO Li-cheng<sup>1</sup>, ZHAO Lin<sup>1</sup>  
(1. *Minnan Science and Technology Institute Fujian Normal University, Quanzhou 362332;*  
2. *Xiamen University Tan Kah Kee College, zhangzhou, 363105*)

**Abstract:** A series of composite catalysts modified by soy protein were prepared by sol-gel method. The samples were characterized by Elemental analysis, Particles size analysis, X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FESEM), UV-Visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and electrochemical technology. The visible light-induced degradation of methylene blue (MB) assisted by the composite TiO<sub>2</sub> was investigated. The results show that TiO<sub>2</sub> is co-doped with C、N、H; compared with pure TiO<sub>2</sub>, the specific surface of modified composite catalyst is increased; all samples are anatase phase; when the calcinations temperature reaches 400 °C, red shift can be obviously found in the visible light absorption of the composite catalyst, and the bandgap narrows by 0.32 eV than pure TiO<sub>2</sub>; after the modification of the soy protein, the photocurrent density of the composite material is increased; after 2 hours' irradiation of visible light, the degradation rate of methylene blue in the soy protein modified TiO<sub>2</sub> can reach as high as 79.4%.

**Key words:** soy protein; TiO<sub>2</sub>; codoped; photocatalysis; visible-light absorption