

# 三明治结构钌插层二氧化钛 光催化四环素降解性能研究

王兆阳<sup>1</sup>, 秦鹏<sup>2</sup>, 蒋胤<sup>1</sup>, 冯小波<sup>1</sup>, 杨培志<sup>1</sup>, 黄富强<sup>3</sup>

(1. 云南师范大学 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 昆明 650500; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 3. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

**摘要:** 纳米 TiO<sub>2</sub> 具有高催化活性、高化学稳定性、成本低廉和安全无毒等优势, 是目前广泛使用的一类光催化剂, 但较大的禁带宽度和较高的光生电子-空穴复合速率使其光子利用率偏低。本研究利用微刻蚀法设计合成了二维 TiO<sub>2</sub> 纳米片, 并进一步与 Ru 复合, 构建了三明治结构 Ru@TiO<sub>2</sub> 高效光催化剂。采用不同表征手段研究了三明治结构 Ru@TiO<sub>2</sub> 的表面形貌、电子结构、光电特性和光降解盐酸四环素的性能。结果表明: 插入 Ru 将 TiO<sub>2</sub> 的光响应范围由紫外光区拓展至整个可见-近红外光区, 光子吸收和载流子分离效率得以提升, 同时提高了体系光催化活性。模拟太阳光(AM 1.5G, 100 mW·cm<sup>-2</sup>)照射 80 min, 三明治结构 Ru@TiO<sub>2</sub> 高效光催化剂对盐酸四环素的降解效果出色, 降解效率达到 91.91%。本研究为 TiO<sub>2</sub> 基高效光催化剂结构设计提供了一条有效途径。

**关键词:** 层状二氧化钛; 钌插层; 光催化; 盐酸四环素

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)04-0383-07

## Sandwich Structured Ru@TiO<sub>2</sub> Composite for Efficient Photocatalytic Tetracycline Degradation

WANG Zhaoyang<sup>1</sup>, QIN Peng<sup>2</sup>, JIANG Yin<sup>1</sup>, FENG Xiaobo<sup>1</sup>, YANG Peizhi<sup>1</sup>, HUANG Fuqiang<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. State Key Lab of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> nanomaterials are widely used photocatalysts due to high photocatalytic activity, good chemical stability, low cost, and nontoxicity. However, its lower photon utilization efficiency is still limited by larger bandgap width and higher recombination rate between photon and hole. In this study, two-dimensional TiO<sub>2</sub> nanosheets were synthesized *via* microetching, which were then inserted by ruthenium atoms to form an efficient photocatalyst Ru@TiO<sub>2</sub> with sandwich structure. The surface morphology, electronic structure, photoelectric properties, and photocatalytic degradation performance of tetracycline hydrochloride of Ru@TiO<sub>2</sub> sandwich structure were investigated

收稿日期: 2023-10-07; 收到修改稿日期: 2023-12-13; 网络出版日期: 2023-12-25

基金项目: 国家自然科学基金(U1802257, 12264057); 云南省基础研究重点基金(202201AS070023); “兴滇英才支持计划”“春城计划”高层次人才引进培养工程(2022SCP005)

National Natural Science Foundation of China (U1802257, 12264057); Key Foundation of Basic Research of Yunnan Province (202201AS070023); “Yunnan Revitalization Talent Support Program” and “Spring City Plan” Introduction and Training Project of High-level Talent (2022SCP005)

作者简介: 王兆阳(1999—), 男, 硕士研究生. E-mail: wang1143882613@163.com

WANG Zhaoyang (1999—), male, Master candidate. E-mail: wang1143882613@163.com

通信作者: 杨培志, 研究员. E-mail: pzhyang@hotmail.com; 黄富强, 教授. E-mail: huangfq@sjtu.edu.cn

YANG Peizhi, professor. E-mail: pzhyang@hotmail.com; HUANG Fuqiang, professor. E-mail: huangfq@sjtu.edu.cn

using different measurements. Results indicated that the material's photoresponse range extended from UV to visible-near-infrared regions, improving photon absorption and carrier separation efficiency while enhancing photocatalytic activity. Under simulated sunlight irradiation (AM 1.5 G,  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) for 80 min, sandwich structured  $\text{Ru}@\text{TiO}_2$  efficient photocatalyst exhibited superior degradation performance on tetracycline hydrochloride with a degradation efficiency up to 91.91%. This work offers an effective way for the construction of efficient  $\text{TiO}_2$  based photocatalysts.

**Key words:** layered titanium dioxide; ruthenium intercalation; photocatalysis; tetracycline hydrochloride

抗生素在临床医学、农业以及畜牧业中发挥着重要作用。据统计,从 2000 年到 2015 年全球抗生素使用量增加了约 65%<sup>[1]</sup>。抗生素在生物体内代谢率极低,大部分未经吸收就直接通过生活、生产废水排入生态系统,进入地表水和地下水中,对生命健康与环境资源构成严重危害<sup>[2-3]</sup>。但是常规污水处理技术对四环素类抗生素的去除率低于 80%<sup>[4]</sup>。因此,开发高效、低成本去除水中四环素类抗生素的新方法十分必要。

目前去除水中四环素类抗生素的主要方法包括物理吸附、膜分离、厌氧生物处理、电化学氧化和臭氧氧化等,但这些方法均受到环境二次污染与高成本的制约<sup>[5]</sup>。近年来,光催化降解凭借操作简单、成本低、绿色环保、降解效率高、反应速率快等优势,成为降解水中四环素类抗生素污染物的有效手段,其核心是设计与制备高效光催化剂<sup>[6]</sup>。金属氧化物,比如  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ <sup>[7]</sup>、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ <sup>[8]</sup>、 $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ <sup>[9]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[10-11]</sup>,已被用于光催化降解盐酸四环素(TC)。其中  $\text{TiO}_2$  凭借高催化活性、高化学稳定性、低成本和环境友好等优势,成为最受关注的光催化材料之一。进一步提高  $\text{TiO}_2$  的光子利用率与光催化活性,是该材料未来发展面临的主要问题<sup>[12]</sup>。Wu 等<sup>[13]</sup>通过氮掺杂实现了  $\text{TiO}_2$  的宽光子吸收,在 120 min 内 TC 降解效率达到 94.8%;Yu 等<sup>[14]</sup>在  $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  介晶中引入等离子体  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  纳米粒子,改善了光谱响应区,对 TC 的可见光催化降解性能提升 3.52 倍。

目前  $\text{TiO}_2$  光催化剂的研究主要聚焦于三维纳米颗粒的结构掺杂与异质构建。相比于传统纳米颗粒,二维  $\text{TiO}_2$  纳米片有望调控表面晶相与活性位点,进一步提升光催化活性。以此为基础,在  $\text{TiO}_2$  纳米片表面沉积贵金属纳米颗粒,二者在界面处易发生诱导界面电荷转移,促进光生电子空穴分离;同时贵金属区域表面的等离子体共振效应有助于提升光激发半导体的光响应,实现高光子利用。以层状钛酸盐为前驱体,在酸性环境下刻蚀制备的层状  $\text{TiO}_2$  具有比表面积大、层间距大、易于发

生离子交换与嵌入的特点<sup>[15]</sup>。该结构有助于在  $\text{TiO}_2$  层间引入贵金属纳米颗粒,形成三明治结构光催化剂,得到的纳米片结构可有效抑制金属颗粒的团聚<sup>[16]</sup>。

基于此,本研究以商用二氧化钛和碳酸钾为原料,室温下固相球磨生成层状四钛酸钾,再利用水杨酸刻蚀溶出层间  $\text{K}^+$  离子,经 Ar 气氛退火后获得层状  $\text{TiO}_2$  纳米晶片( $\text{L-TiO}_2$ )<sup>[17-18]</sup>。采用浸泡插层法将  $\text{Ru}^{3+}$  吸附在  $\text{TiO}_2$  层间,退火得到 Ru 纳米颗粒插层于  $\text{TiO}_2$  层间的三明治结构催化剂( $\text{L-Ru}@\text{TiO}_2$ )。在 AM 1.5G,  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  光照条件下,对比  $\text{L-TiO}_2$  和  $\text{L-Ru}@\text{TiO}_2$  样品光催化去除 TC 的性能。通过对样品结构组成表征、光电特性和活性物质捕捉实验,探讨  $\text{L-Ru}@\text{TiO}_2$  的光催化机理。

## 1 实验方法

### 1.1 主要试剂

$\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  (平均粒径 400 nm)、 $\text{RuCl}_3$ (Ru 45%~55% (质量分数))、水杨酸(99.0%)和 TC(96%)均购于阿拉丁生化科技股份有限公司,乙醇(分析纯 AR)购于科隆化学品有限公司。

### 1.2 材料制备

**前驱体  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$**  将  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和乙醇以物质的量比 1 : 2 : 15 均匀混合,经高能球磨机(FRITSCH Pulverisette 7)球磨 24 h (转速分别为 300、400 r/min,碾磨球尺寸为 1、3 mm,  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  样品分别记为 Rs300-1, Rs300-3, Rs400-1, Rs400-3)后放入烘箱中干燥,用研钵磨成细粉。将制备好的粉体在管式炉 850 °C 下煅烧 10 h,自然冷却后取出,并用乙醇和去离子水各洗涤 3 次,获得  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 。

**层状  $\text{TiO}_2$ ( $\text{L-TiO}_2$ )** 将 0.2 g Rs400-3 和 0.8 g 水杨酸放入 10 mL 乙醇和 10 mL 水的混合溶剂中,搅拌 5 min 后转移至配有钢套管的密封聚四氟乙烯高压反应釜(总体积 50 mL)中,120 °C 下反应 3 h。自然冷却后,采用去离子水和乙醇多次洗涤,并在 70 °C 真空干燥箱内干燥 10 h。烘干后的粉体在

400 °C Ar 气氛下退火 2 h, 获得层状 L-TiO<sub>2</sub>。

三明治结构 Ru 插层 TiO<sub>2</sub>(L-Ru@TiO<sub>2</sub>) 与层状 L-TiO<sub>2</sub> 合成类似, 首先合成前驱体 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, 继而加水杨酸在高压反应釜(总体积 50 mL)中进行刻蚀, 自然冷却后将其与 RuCl<sub>3</sub> 混合并搅拌 ( $n_{\text{Ru}} : n_{\text{Ru}+\text{Ti}} = 5 : 100$ ), 确保材料充分吸附 Ru<sup>3+</sup>。经离心、烘干后, 于 500 °C Ar 气氛下退火 2 h, 获得三明治结构 L-Ru@TiO<sub>2</sub>。

### 1.3 表征方法

采用 UltimaTV 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu K $\alpha$  源)分析样品的结晶性。采用 KAlpha X 型射线光电电子能谱仪(XPS)分析样品的元素价态。采用 Bruker A300 型电子顺磁共振波谱仪在室温下测量电子顺磁共振谱(EPR)。采用 SKP5050 开尔文探针系统(KP)测试样品的功函数。采用 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)测试样品的晶粒尺寸。采用 Agilent 700 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定样品的元素组成及比例。采用贝士德仪器科技有限公司的 3H-2000PS2 型比表面和孔隙度分析仪(BET)测试样品的比表面积和孔径。采用 UV-3600 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、电化学工作站(CHI)和 F-4500 型荧光光谱仪(PL)测试样品的光电性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与组成

图 1 为三明治结构 L-Ru@TiO<sub>2</sub> 的合成示意图。以碳酸钾和商用二氧化钛为原料, 利用球磨过程的机械作用诱发化学反应, 生成层状结构前驱体 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>。采用有机酸水杨酸作为刻蚀剂, 层状结构 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 在酸性介质中与质子发生离子交换形成 H<sub>x</sub>[Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>], 同时 K<sup>+</sup>从层间脱出<sup>[19]</sup>。H<sub>x</sub>[Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>]浸入

RuCl<sub>3</sub> 溶液后, 通过浸泡插层在层间引入 Ru<sup>3+</sup>离子形成 Ru<sub>y</sub>[Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>]。随后在 Ar 气氛退火过程中, Ti/O 层脱水重构形成层状锐钛矿型 L-TiO<sub>2</sub>, Ru<sup>3+</sup>被还原成 Ru 纳米颗粒插入层间, 最终获得三明治结构 L-Ru@TiO<sub>2</sub><sup>[20]</sup>。

图 2 为前驱体 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 的 XRD 图谱, 与标准 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 特征峰吻合, 四组样品的主相均为 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>(PDF#32-0861)<sup>[21]</sup>。其中衍射角 2 $\theta=12^\circ$ 处的杂质峰为六钛酸钾。伴随碾磨球尺寸、转速增大, 六钛酸钾杂质减少, K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 特征峰增强。其中, Rs400-3 中 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 的结晶性最好、纯度最高, 表明高转速和大尺寸碾磨球能提供更大的机械能, 在一定条件下有利于晶体形核生长, 因此选择该条件进行后续实验<sup>[22]</sup>。

将该前驱体 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 进行水杨酸刻蚀、Ru 插层以及退火处理。在不添加 RuCl<sub>3</sub> 的情况下, K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 中 Ti/O 层发生脱水重构形成层状锐钛矿型 L-TiO<sub>2</sub>。加入 RuCl<sub>3</sub> 后, Ru<sup>3+</sup>离子进入层间, 退火后还原形成纳米颗粒。ICP-AES 检测到在 L-Ru@TiO<sub>2</sub> 结构中, Ru/Ru+Ti 的摩尔比为 4%, 与初始投料比相近。图 3(a) 为锐钛矿型 L-TiO<sub>2</sub> 和 L-Ru@TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图。与 L-TiO<sub>2</sub> 相比, L-Ru@TiO<sub>2</sub> 的 TiO<sub>2</sub>(101)晶面衍射角 (2 $\theta=25.3^\circ$ )向低角度偏移, 说明 Ru 插层后 TiO<sub>2</sub> 的层间距增大<sup>[23-24]</sup>。2 $\theta=11^\circ$ , 30 $^\circ$ 处的衍射峰属于未完全刻蚀的 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>。在 2 $\theta=44.01^\circ$ 处检测到 Ru(101)晶面的衍射峰, 表明 Ru 以纳米粒子的形式分散于 TiO<sub>2</sub> 层间<sup>[25-27]</sup>。

为了进一步研究 Ru 插层对 TiO<sub>2</sub> 表面化学性质的影响, 对两种材料进行 XPS 表征。在图 3(b)中, L-Ru@TiO<sub>2</sub> 样品中 280.2 和 284.3 eV 处的结合能峰分别对应 Ru<sup>0</sup>3d<sub>5/2</sub> 和 Ru<sup>0</sup>3d<sub>3/2</sub>。281.3 和 285.5 eV 处的峰则分别归属于结合能较高的 Ru <sup>$\delta^+$</sup> 3d<sub>5/2</sub> 和

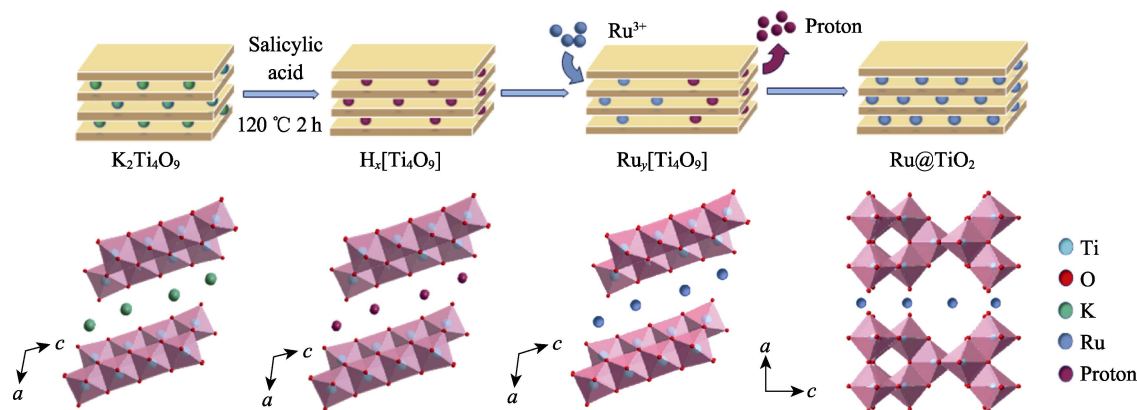


图 1 三明治结构 L-Ru@TiO<sub>2</sub> 的合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of sandwich structured L-Ru@TiO<sub>2</sub>

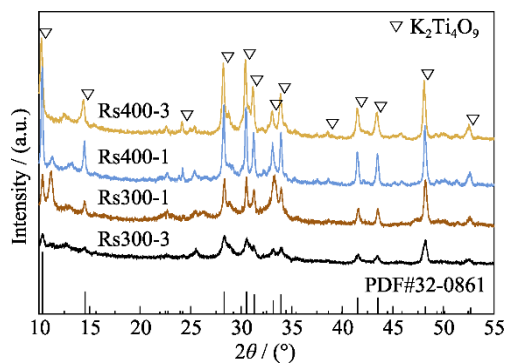


图 2 不同条件制备的前驱体  $K_2Ti_4O_9$  的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of precursor  $K_2Ti_4O_9$  prepared under different conditions

$Ru^{\delta+}3d_{3/2}$ , 表明 Ru 纳米颗粒与  $TiO_2$  层间存在强相互作用, 使电子由 Ru 向  $TiO_2$  转移<sup>[26]</sup>, 同时伴随 O1s 和 Ti2p XPS 主峰向低结合能的位置偏移 0.21 和 0.13 eV (图 3(c, d)). EPR 光谱显示 (图 3(e)), L- $TiO_2$  和 L- $Ru@TiO_2$  结构中均存在少量氧空位 ( $g=2.003$ ), 插入 Ru 后氧空位强度略有提高<sup>[28-29]</sup>. L- $TiO_2$  和 L- $Ru@TiO_2$  的  $N_2$  吸附-解吸等温线如图 3(f) 所示, 均属于 IUPAC 分类 IV 型, 具有迟滞回线, Ru 插层前后材料的比表面积分别为 42.64 和 32.63  $m^2/g$ , 平均孔径分别为 9.57 和 7.53 nm, Ru 插层后 L- $Ru@TiO_2$  的比表面积和平均孔径均减小。

## 2.2 形貌表征

图 4(a, b, d, e) 的 TEM 照片表明 L- $TiO_2$  和

L- $Ru@TiO_2$  具有层状特性, 两者平均尺寸均为 60 nm×500 nm, Ru 插层后并未显著改变 L- $TiO_2$  形貌。L- $TiO_2$  层间相对光滑, 且片层内存在明显的间隙和孔隙, 这是离子传输和吸附的重要通道<sup>[30]</sup>。在 HRTEM 照片 (图 4(c, f)) 中, L- $TiO_2$  和 L- $Ru@TiO_2$  的晶格间距分别为 0.176 和 0.184 nm, 对应锐钛矿型  $TiO_2$  的 (105) 晶面, 其中 L- $Ru@TiO_2$  的晶格间距略大, 表明插入 Ru 后  $TiO_2$  层间距变大, 这与 XRD 分析结果一致。图 4(h) 为高角环形暗场像 (HAADF) 中 Ru(101) 晶面的晶格条纹, 其晶格间距为 0.244 nm。插层后, Ru 纳米颗粒 (椭圆区域) 包埋在  $TiO_2$  层下, 证明 Ru 被夹在  $TiO_2$  片层间形成三明治结构。图 4(i) 的元素分布图展示了 L- $Ru@TiO_2$  的元素分散特性。Ti 和 O 分散均匀, Ru 则较多分散在边缘, 这是因为三明治结构使 Ru 更容易暴露在粒子的边缘。

## 2.3 光电特性

图 5(a) 为 L- $TiO_2$  和 L- $Ru@TiO_2$  的紫外-可见吸收光谱图, L- $TiO_2$  在 386 nm 处有明显吸收边, 光响应范围主要在波长短于 400 nm 的紫外光区。插入 Ru 后, L- $Ru@TiO_2$  的吸收拓展到整个可见光区域, 显著提高了材料光子利用率。另外, L- $TiO_2$  在 350~600 nm 范围内存在一个强发射峰, 与已报道的锐钛矿型  $TiO_2$  一致<sup>[31-33]</sup>。而插入 Ru 后光致发光峰的强度显著降低, 并出现光谱蓝移, 说明二者间存在电荷转移 (图 5(b))。图 5(c) 为 L- $TiO_2$  和 L- $Ru@TiO_2$

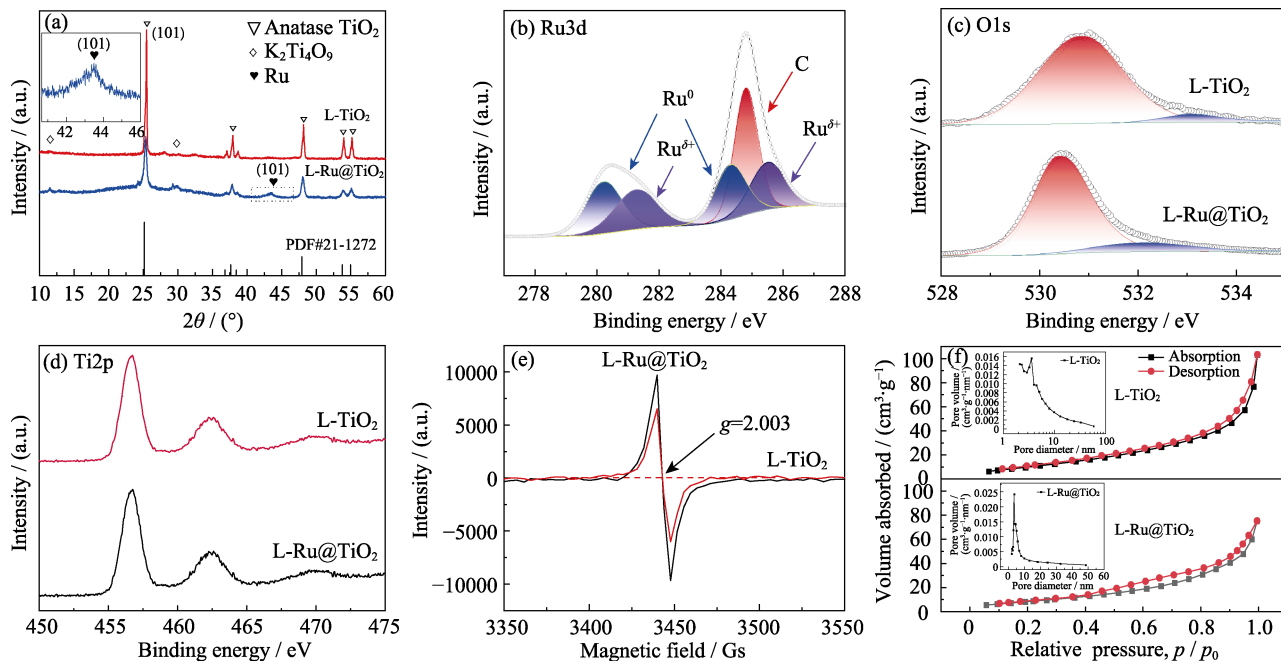
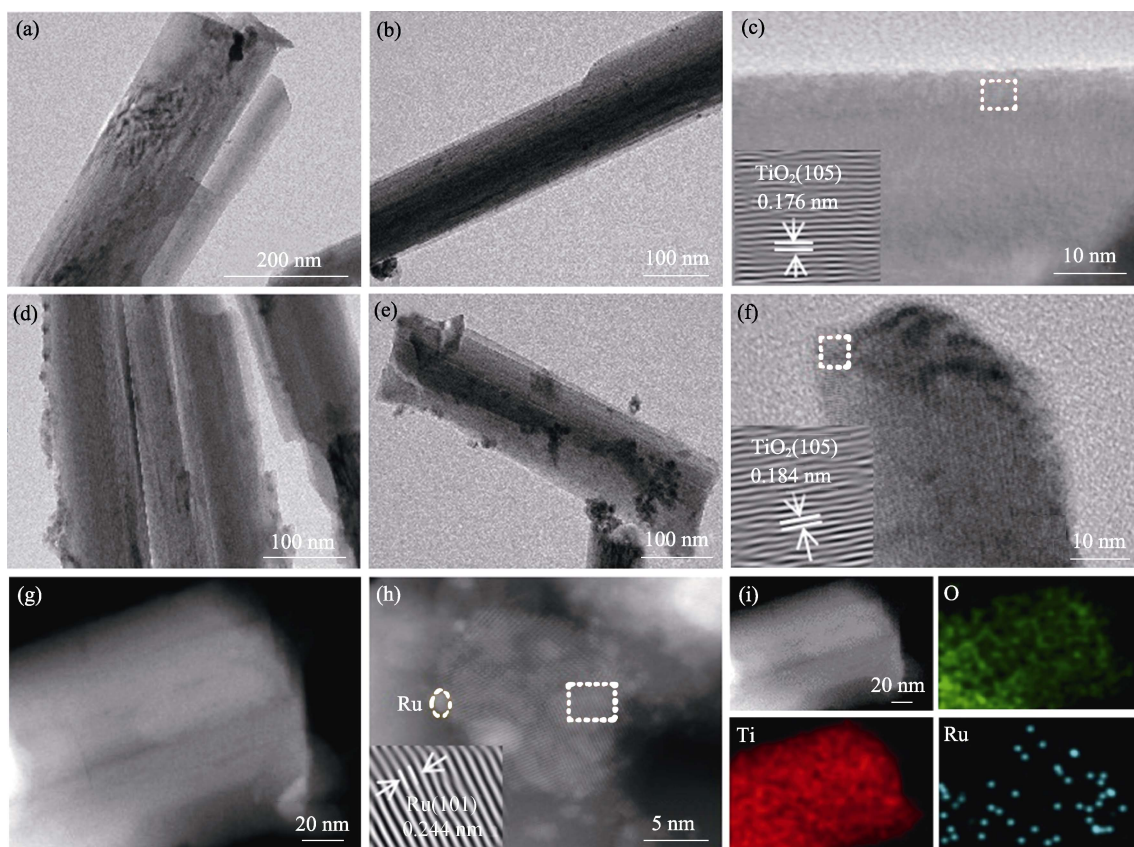


图 3 L- $TiO_2$  和 L- $Ru@TiO_2$  的 XRD、XPS、EPR 和 BET 表征

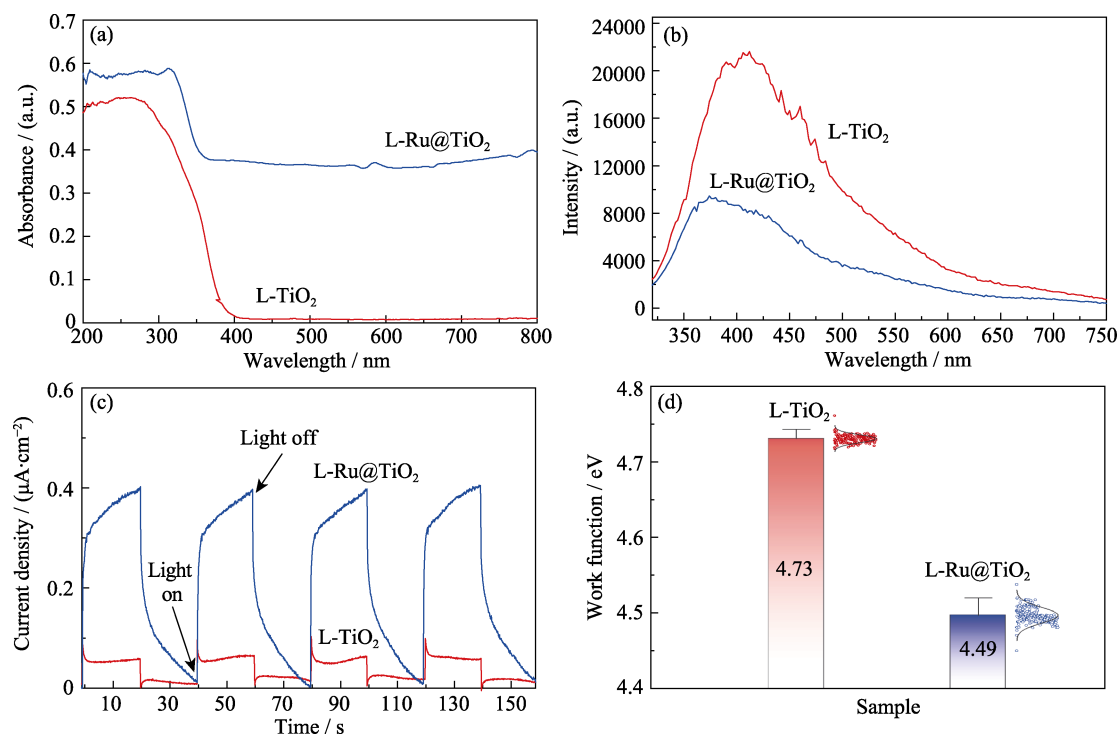
Fig. 3 XRD, XPS, EPR, and BET characterizations of L- $TiO_2$  and L- $Ru@TiO_2$

(a) XRD patterns; (b)  $Ru_{3d}$  XPS spectrum of L- $Ru@TiO_2$ ; (c) O1s, and (d) Ti2p XPS spectra; (e) EPR spectra; (f) Nitrogen adsorption and desorption isotherms and corresponding pore size distribution curves. 1 Gs= $10^{-4}$  T

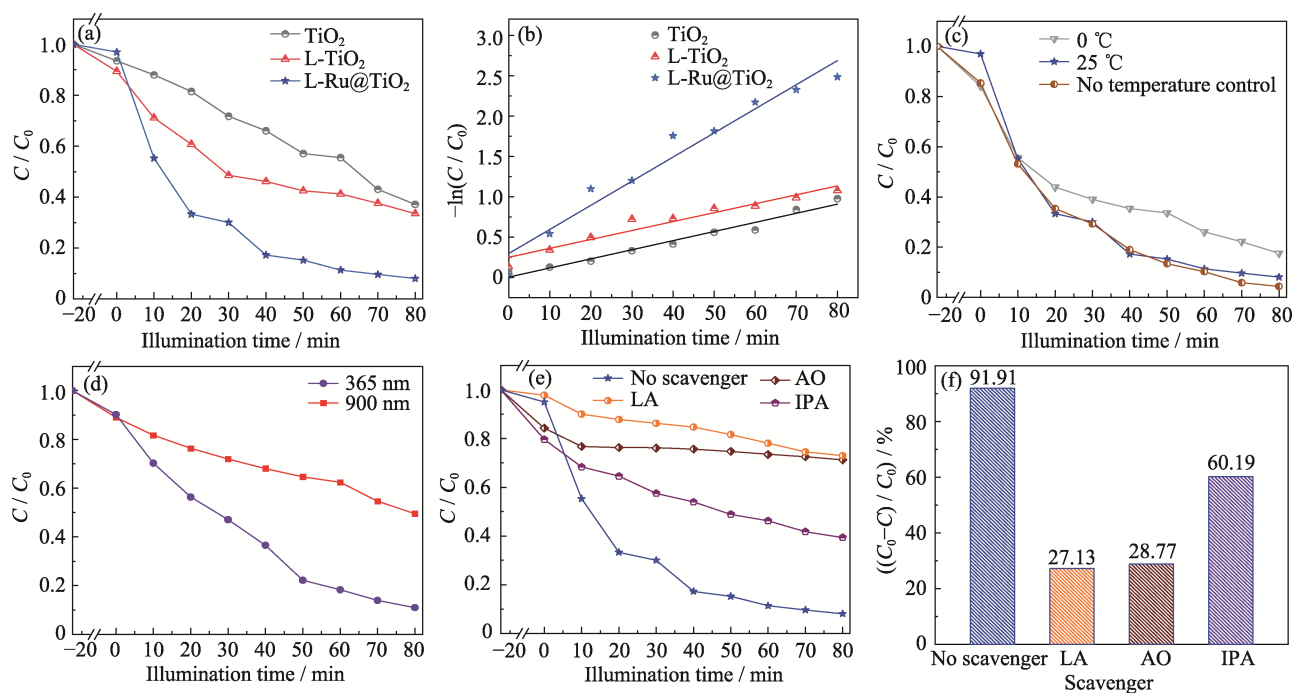


图 4 L-TiO<sub>2</sub> 和 L-Ru@TiO<sub>2</sub> 的形貌表征Fig. 4 Morphology characterization of L-TiO<sub>2</sub> and L-Ru@TiO<sub>2</sub>

(a,b,d,e) TEM images of (a, b) L-TiO<sub>2</sub> and (d, e) L-Ru@TiO<sub>2</sub>; (c, f) HRTEM images of (c) L-TiO<sub>2</sub> and (f) L-Ru@TiO<sub>2</sub> with insets showing lattice fringes of TiO<sub>2</sub> (105); (g, h) HAADF images and (i) element distributions for L-Ru@TiO<sub>2</sub>

图 5 L-TiO<sub>2</sub> 和 L-Ru@TiO<sub>2</sub> 的光电特性Fig. 5 Photoelectric properties of L-TiO<sub>2</sub> and L-Ru@TiO<sub>2</sub>

(a) UV-Vis absorption spectra; (b) PL spectra; (c) Transient photocurrent responses; (d) Work functions

图 6 L-TiO<sub>2</sub> 和 L-Ru@TiO<sub>2</sub> 的催化降解性能Fig. 6 Catalytic degradation performance of L-TiO<sub>2</sub> and L-Ru@TiO<sub>2</sub>

(a) TC degradation and (b) TC photodegradation kinetics curves of photocatalytic raw materials TiO<sub>2</sub>, L-TiO<sub>2</sub> and L-Ru@TiO<sub>2</sub> under simulated sunlight; (c, d) Photocatalytic degradation efficiencies of TC by L-Ru@TiO<sub>2</sub> at different (c) temperatures and (d) wavelengths; (e, f) Photocatalytic degradation efficiencies of TC in active species trapping experiment by L-Ru@TiO<sub>2</sub> (Initial conditions: AO 1 mmol/L, LA 0.5 mmol/L)

的瞬态光电流响应曲线, 进一步表明 L-Ru@TiO<sub>2</sub> 的光子吸收和载流子分离效率得以提升。同时, 插入 Ru 后体系的功函数由 4.73 eV 降低到 4.49 eV, 较低的功函数有助于光催化反应过程中电子转移至催化剂表面<sup>[34]</sup>(图 5(d))。

## 2.4 光催化性能

在模拟太阳光(AM 1.5G, 100 mW·cm<sup>-2</sup>)下, 研究 L-TiO<sub>2</sub> 和 L-Ru@TiO<sub>2</sub> 对 TC 降解的光催化性能。光照 80 min 后, 原料 TiO<sub>2</sub>、L-TiO<sub>2</sub> 和 L-Ru@TiO<sub>2</sub> 对 TC 的降解效率分别为 62.81%、66.45%、91.91%(图 6(a))。L-Ru@TiO<sub>2</sub> 物理吸附能力较弱, 但光催化能力强。由图 6(b)可知, L-Ru@TiO<sub>2</sub> 的光降解动力学曲线与一级动力学模型匹配度较高, 通过高斯拟合获得降解速率常数  $k$  为  $(0.29890 \pm 0.00238) \text{ min}^{-1}$ 。鉴于 Ru 纳米颗粒在可见-近红外光区的等离子体共振效应<sup>[35-36]</sup>, 系统研究了环境介质温度对催化剂性能的影响。在环境介质温度为 0, 25 °C, 和不控制环境介质温度(55 °C)三种条件下, 光照 80 min 后 L-Ru@TiO<sub>2</sub> 对 TC 的降解效率分别为 82.44%、91.91%和 95.61%(图 6(c))。365 nm 紫外和 900 nm 红外单色光照 80 min 后条件, L-Ru@TiO<sub>2</sub> 对 TC 的降解效率分别为 89.04%和 50.49%(图 6(d))。900 nm 单色光照条件下 L-Ru@TiO<sub>2</sub> 的催化性能主要源于热电子的贡献。

超氧阴离子自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )、羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和空穴( $\text{h}^+$ )是 TC 光降解过程中的主要活性物质<sup>[37]</sup>。为了进一步揭示三者体系中的贡献, 分别加入抗坏血酸(L-ascorbic acid, LA)、异丙醇(Isopropanol, IPA)和草酸铵(Ammonium oxalate, AO)作为清除剂来猝灭 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{h}^+$ 。结果表明, 加入 LA、IPA 和 AO 使 TC 的降解效率由 91.91%分别下降至 27.13%、60.19%和 28.77%(图 6(e, f))。这说明在 L-Ru@TiO<sub>2</sub> 体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 和  $\text{h}^+$ 是光降解 TC 过程中的主要活性物质。

## 3 结论

本研究采用两步微刻蚀法制备了二维层状 TiO<sub>2</sub> 纳米片, 并进一步利用金属离子插层获得三明治结构 Ru@TiO<sub>2</sub> 光催化剂。Ru 纳米颗粒的等离子体共振效应将催化剂光响应范围由紫外光区拓展至整个可见-近红外光区, Ru 与 TiO<sub>2</sub> 间的电荷转移则进一步促进了光生电子与空穴分离, 同时功函数由 4.73 eV 降低至 4.49 eV, 有助于电子转移至催化剂表面。该设计策略有利于构建兼具高光子利用率与高催化活性的光催化体系。三明治结构 Ru@TiO<sub>2</sub> 表现出较高的 TC 光降解活性, 模拟太阳光(AM 1.5G, 100 mW·cm<sup>-2</sup>)照射 80 min 后其降解效率达到

91.91%; 捕捉实验结果表明,超氧阴离子自由基和空穴是光降解 TC 过程中的主要活性物质。本研究为构建高效氧化钛基光催化剂提供了一种有效手段。

## 参考文献:

- [1] ZHAO Y, YANG Q, ZHOU X, *et al.* Antibiotic resistome in the livestock and aquaculture industries: status and solutions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2021, **51**: 2159.
- [2] WU Y, FENG P, LI R, *et al.* Progress in microbial remediation of antibiotic-residue contaminated environment. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2019, **35(11)**: 2133.
- [3] ZHOU Y W, LI W B, KUMAR V, *et al.* Synthetic organic antibiotics residues as emerging contaminants waste-to-resources processing for a circular economy in China: challenges and perspective. *Environmental Research*, 2022, **211**: 113075.
- [4] RAMAMURTHY R, MEHTA C H, NAYAK U Y. Structurally nanoengineered antimicrobial peptide polymers: design, synthesis and biomedical applications. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2021, **37(8)**: 139.
- [5] RUSSELL J N, YOST C K. Alternative, environmentally conscious approaches for removing antibiotics from wastewater treatment systems. *Chemosphere*, 2021, **263**: 128177.
- [6] LAN J, WANG Y, HUANG B, *et al.* Application of polyoxometalates in photocatalytic degradation of organic pollutants. *Nano-scale Advances*, 2021, **3(16)**: 4646.
- [7] WANG X Y, JIANG J J, MA Y H, *et al.* Tetracycline hydrochloride degradation over manganese cobaltate ( $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ) modified ultrathin graphitic carbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) nanosheet through the highly efficient activation of peroxymonosulfate under visible light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **600**: 449.
- [8] CAO Y, LEI X Y, CHEN Q L, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by novel porous hollow cube  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2018, **364**: 794.
- [9] ZHU W T, YU X C, LIAO J Q, *et al.* Photocatalytic activity of tetracycline hydrochloride in mariculture wastewater degraded by  $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  under visible light. *Separation Science and Technology*, 2021, **56(17)**: 2930.
- [10] TANG M, XIA Y W, YANG D X, *et al.* Ag decoration and  $\text{SnO}_2$  coupling modified anatase/rutile mixed crystal  $\text{TiO}_2$  composite photocatalyst for enhancement of photocatalytic degradation towards tetracycline hydrochloride. *Nanomaterials*, 2022, **12(5)**: 873.
- [11] SABRI M, HABIBI-YANGJEH A, KHATAEE A. Nanoarchitecturing  $\text{TiO}_2/\text{NiCr}_2\text{O}_4$  p-n heterojunction photocatalysts for visible-light-induced activation of persulfate to remove tetracycline hydrochloride. *Chemosphere*, 2022, **300**: 134594.
- [12] WANG C C, WANG X, LIU W. The synthesis strategies and photocatalytic performances of  $\text{TiO}_2/\text{MOFs}$  composites: a state-of-the-art review. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **391**: 123601.
- [13] WU S Q, HU H Y, LIN Y, *et al.* Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over  $\text{TiO}_2$ . *Chemical Engineering Journal*, 2020, **382**: 122842.
- [14] YU X, HUANG J L, ZHAO J J, *et al.* Efficient visible light photocatalytic antibiotic elimination performance induced by nanostructured  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Ti}^{3+}\text{-TiO}_2$  mesocrystals. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **403**: 126359.
- [15] SAOTHAYANUN T, SIRINAKORRN T, OGAW M. Layered alkali titanates ( $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ): possible uses for energy/environment issues. *Frontiers in Energy*, 2021, **15(3)**: 631.
- [16] NONG S Y, DONG W J, YIN J W, *et al.* Well-dispersed ruthenium in mesoporous crystal  $\text{TiO}_2$  as an advanced electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140(17)**: 5719.
- [17] ZHENG Q, HUANG L, ZHANG Y, *et al.* Unexpected highly reversible topotactic  $\text{CO}_2$  sorption/desorption capacity for potassium dititanate. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4(33)**: 12889.
- [18] WU D, LI C, KONG Q S, *et al.* Photocatalytic activity of  $\text{Lu}^{3+}/\text{TiO}_2$  prepared by ball milling method. *Journal of Rare Earths*, 2018, **36(8)**: 819.
- [19] NAKATO T, IWATA Y, KURODA K, *et al.* Preparation of an intercalation compound of layered titanate acid  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  with methylene-blue. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 1992, **13(3)**: 249.
- [20] DING Q Q, ZHANG Y X, WANG G Z, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of a hollow  $\text{TiO}_2\text{-Au-TiO}_2$  sandwich structured nanocomposite. *RSC Advances*, 2016, **6(23)**: 18958.
- [21] WU D, WANG H B, HUANG H, *et al.* Ambient electrochemical  $\text{N}_2$  reduction to  $\text{NH}_3$  under alkaline conditions enabled by a layered  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  nanobelt. *Chemical Communications*, 2019, **55(52)**: 7546.
- [22] RIAZ M S, YUAN X T, ZHAO Y T, *et al.* Porous  $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{Co}_9\text{S}_8$  microcubes templated by sacrificial  $\text{ZnO}$  spheres as an efficient bifunctional oxygen electrocatalyst. *Advanced Sustainable Systems*, 2019, **3(5)**: 1800167.
- [23] UVAROV V, POPOV I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Materials Characterization*, 2013, **85**: 111.
- [24] SIMS M T, ABBOTT L C, GOODBY J W. Shape segregation in molecular organisation: a combined X-ray scattering and molecular dynamics study of smectic liquid crystals. *Soft Matter*, 2019, **15(38)**: 7722.
- [25] HAMZAH N, NORDIN N M, NADZRI A H A. Enhanced activity of  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  catalyst using bisupport, bentonite- $\text{TiO}_2$  for hydrogenolysis of glycerol in aqueous media. *Applied Catalysis A-General*, 2012, **419**: 133.
- [26] LIN X H, YANG K, SI R R, *et al.* Photo-assisted catalytic methanation of CO in  $\text{H}_2$ -rich stream over  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ . *Applied Catalysis B-Environmental*, 2014, **147**: 585.
- [27] XU X L, LIU L, TONG Y Y, *et al.* Facile  $\text{Cr}^{3+}$ -doping strategy dramatically promoting  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  for low-temperature  $\text{CO}_2$  methanation: unraveling the roles of surface oxygen vacancies and hydroxyl groups. *ACS Catalysis*, 2021, **11(9)**: 5762.
- [28] SBOUI M, LACHHEB H, SWAMINATHAN M, *et al.* Low-temperature deposition and crystallization of  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  on cotton fabric for efficient solar photocatalytic degradation of o-toluidine. *Cellulose*, 2022, **29(2)**: 1189.
- [29] LI C, JIANG H, KIM M G, *et al.* Ru-incorporated oxygen-vacancy-enriched  $\text{MoO}_3$  electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **307**: 121204.
- [30] MA Y N, DENG Z P, LI Z P, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism for  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  whiskers removal of  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ , and  $\text{Cu(II)}$  cations in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9(5)**: 106236.
- [31] ZHANG J W, WANG D, SHI S Q, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of  $\text{Cu}_2\text{O}$  hollow nanospheres/ $\text{TiO}_2$  nanosheets by an *in-situ* water-bath method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **899**: 163252.
- [32] HE B W, WANG Z L, XIAO P, *et al.* Cooperative coupling of  $\text{H}_2\text{O}_2$  production and organic synthesis over a floatable polystyrene-sphere-supported  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  S-scheme photocatalyst. *Advanced Materials*, 2022, **34(38)**: 2203225.
- [33] JIANG Y, WANG Z Y, ZHOU Q H, *et al.* Highly effective ruthenium-doped mesoporous  $\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{2-x}$  crystals for photocatalytic tetracycline degradation. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **11(32)**: 11027.
- [34] CAHEN D, KAHN A. Electron energetics at surfaces and interfaces: concepts and experiments. *Advanced Materials*, 2003, **15(4)**: 271.
- [35] LI Q, WANG H L, ZHANG M, *et al.* Suppressive strong metal-support interactions on ruthenium/ $\text{TiO}_2$  promote light-driven photo-thermal  $\text{CO}_2$  reduction with methane. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62(19)**: e202300129.
- [36] ZHOU X P, DONG J C, ZHAO Y, *et al.* Synergy of photo- and photothermal-catalytic synthesis of methyl propionate from ethylene and carbon dioxide over  $\text{B-TiO}_2/\text{Ru}$ . *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, **11(24)**: 9255.
- [37] LWIN H M, ZHAN W Q, SONG S X, *et al.* Visible-light photocatalytic degradation pathway of tetracycline hydrochloride with cubic structured  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$  heterojunction nanocatalyst. *Chemical Physics Letters*, 2019, **736**: 136806.