

引用格式:刘铭,张黎,查柔艳,等. 纳米 TiO_2 @ 酵母碳球对盐酸四环素的吸附-光催化协同效应及响应面优化[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(2):24-30.

LIU Ming, ZHANG Li, ZHA RouYan, et al. Adsorption-photocatalysis coupling effect with a nano- TiO_2 @ yeast carbon composite photocatalyst in the degradation of tetracycline hydrochloride and response surface optimization[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(2):24-30.

纳米 TiO_2 @ 酵母碳球对盐酸四环素的吸附-光催化协同效应及响应面优化

刘 铭 张 黎 查柔艳 孙小博 周 慧 杨宇森 郭子戈 秦 桐 杨 莉*

(长安大学 水利与环境学院 旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 西安 710054)

摘 要:通过生物自组装法制备得到纳米 TiO_2 @ 酵母碳球复合光催化材料,采用扫描电子显微镜和 X-射线衍射仪对样品进行表征。以盐酸四环素作为目标污染物,分析了 TiO_2 负载量对样品光催化性能的影响,同时对酵母碳球与纳米 TiO_2 之间的吸附-光催化协同效应进行了分析和评价。实验结果表明:纳米 TiO_2 在酵母碳球表面的负载显著地提升了纳米 TiO_2 @ 酵母碳球的光催化性能,当纳米 TiO_2 与酵母质量比为 1:1 时,所制备的 TiO_2 @ 酵母碳球对盐酸四环素的光催化效果最佳,具有较好的吸附-光催化协同效应。响应面优化实验表明:当反应温度为 40.2 $^{\circ}\text{C}$, pH 为 5.89, 催化剂、盐酸四环素的浓度比为 0.76 时,体系对盐酸四环素的光催化降解率达到 90.86%。

关键词:纳米 TiO_2 ; 酵母碳球; 吸附-光催化协同; 盐酸四环素; 响应面优化

中图分类号: TB383 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.02.004

引 言

随着社会经济的快速发展,抗生素及其衍生物在临床医疗和现代养殖业中得到了广泛的应用^[1],而水体中的盐酸四环素残留对动植物和人体健康的潜在风险不容小觑。光催化技术具有氧化性强、净化彻底和绿色环保等优点,可广谱高效地实现水体中有机物的降解和去除^[2]。在众多的光催化剂中,纳米 TiO_2 对盐酸四环素的光催化降解表现出突出的优势和潜力^[3]。针对 TiO_2 带隙较宽(约 3.2 eV)、太阳能利用率不高的特点^[4],学者们大多采用表面修饰改性、贵金属负载、材料复合和载体负载等多种手段提升纳米 TiO_2 的光催化降解效率^[5-7]。

纳米 TiO_2 在碳材料上的负载是一个重要研究

方向,该方法可有效改善产物在禁带宽度调节、电子-空穴对复合率减少、反应活性位点增加和吸附-光催化协同等方面的性能。针对纳米 TiO_2 在实际应用中存在易团聚和难回收等缺点,将催化剂负载到 SiO_2 、活性炭、粉煤灰和生物炭等材料上可以解决光催化剂的分离回收问题。然而催化剂与基质间的作用力以氢键、配位键和静电作用为主,会导致出现基质与纳米颗粒的复合强度不足和纳米颗粒团聚等问题,进而影响光催化效率。

近年来,从绿色环保和可再生资源利用的角度出发,由酵母细胞制备生物碳球并应用于光催化载体的研究逐渐活跃。选用富含有机质的酵母细胞作为微纳米材料的生物载体,通过生物化学手段简单便捷地实现光催化纳米材料在酵母表面负载,在此基础上进一步将酵母细胞转化为生物碳基载体,为生物碳负载态光催化材料的制备提供了新思路^[8-9]。然而在现有酵母碳基复合光催化剂的制备中,静电自组装^[10]、水热法^[11]和沉淀法^[12]等方法主要是利用酵母的形貌和表面官能团制备球形复合材料,制备过程需要调节 pH 或加入模板剂,并没有完全发挥酵母的生物模板特性。

收稿日期:2019-09-23

基金项目:陕西省自然科学基金(2018JM2030);长安大学大学生创新创业训练项目(201910710127/201810710100)

第一作者:男,1994 年生,硕士生

* 通信联系人

E-mail: yyangli@chd.edu.cn

本文通过生物自组装方法,借助刀豆蛋白 A 与酵母表面多糖间的生物特异性识别制备了一系列纳米 TiO₂@ 酵母碳球负载态光催化材料,考察纳米 TiO₂ 不同负载量对样品光催化降解盐酸四环素性能的影响,分析纳米 TiO₂ 光催化剂与酵母生物碳载体通过吸附-光催化协同实现系统光催化性能的提升效果,继而通过响应面法优化了光催化降解盐酸四环素的工艺条件。

1 实验部分

1.1 实验原料

高活性酵母,安琪酵母股份有限公司;纳米 TiO₂, P25,德国德固赛公司;盐酸四环素(tetracycline-HCl),都莱生物;磷酸缓冲盐(PBS)溶液,Biosharp 公司;刀豆蛋白 A(Con A),Sigma 公司;无水乙醇(C₂H₆O)和戊二醛(C₅H₈O₂)均为分析纯,西安化学试剂厂。

1.2 纳米 TiO₂@ 酵母碳球的制备

纳米 TiO₂@ 酵母碳球制备过程如下^[13]:将 1 g 纳米 TiO₂ 用无水乙醇清洗干净后,加入 2.5% 戊二醛溶液得到醛基化 TiO₂,离心分离后加入 1 g/L 的刀豆蛋白 A PBS 缓冲液中,在 25 ℃ 下保持 6 h 后得到刀豆蛋白 A 修饰的纳米 TiO₂ (TiO₂-Con A);在 15 mL 的 PBS 溶液中加入 1 g 高活性干酵母,并在 37 ℃ 水浴中活化 2 h;将 TiO₂-Con A 加入到 15 mL 活化酵母 PBS 缓冲溶液中,在 37 ℃ 水浴锅中保持 12 h,将得到的 TiO₂@ 酵母样品离心清洗后于 50 ℃ 烘干,在氮气保护下 500 ℃ 煅烧 2 h,即得到纳米 TiO₂@ 酵母碳材料 T₁Y₁。

将实验制备的一系列纳米 TiO₂@ 酵母碳球样品标记为 T_aY_b,其中 a 和 b 表示制备过程加入的纳米 TiO₂ (T) 与酵母 (Y) 的相对质量,如 T₁Y₁ 表示质量比为 1:1 的 TiO₂ 与酵母所制备的纳米 TiO₂@ 酵母碳球产物。

1.3 表征方法

采用 S-4800 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)表征样品形貌特征。采用布鲁克 D8 Discover X-射线衍射仪(XRD,德国布鲁克 AXS 公司)表征样品晶体结构。采用 NEXUS 670 傅里叶红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific)对酵母和酵母碳球进行表征,测试范围 4 000~400 cm⁻¹。

1.4 光催化性能测试

将一定量的光催化剂加入到 50 mL 盐酸四环素

溶液中,暗反应搅拌 30 min 后打开 250 W 氙灯,每隔 10 min 取样离心,在 357 nm 处测定上清液吸光度,利用盐酸四环素标准曲线计算其浓度后,由式(1)计算盐酸四环素的光催化降解率。

$$D = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \times 100\%$$
 (1)

式中,D 为盐酸四环素的光催化降解率; ρ 为盐酸四环素溶液的瞬时质量浓度,g/L; ρ_0 为盐酸四环素溶液的初始质量浓度,g/L。

1.5 吸附-光催化协同效应实验

在 25 ℃ 下测定 50 mg 的纳米 TiO₂@ 酵母碳球在 50 mL 质量浓度为 50 mg/L 的盐酸四环素溶液中的吸附去除率 A 和光催化去除率 R;计算并称取与 50 mg 纳米 TiO₂@ 酵母碳球中负载态 TiO₂ 相当的纳米 TiO₂,测定其对 50 mL 质量浓度为 50 mg/L 的盐酸四环素溶液的光催化去除率 R_{TiO₂}。根据式(2)计算 TiO₂@ 酵母碳球对盐酸四环素的吸附-光催化协同因子 β ^[14]。

$$\beta = \frac{R}{A + R_{TiO_2}}$$
 (2)

1.6 响应面优化实验

采用 Design Expert 软件中的 Box-Behnken Design (BBD)对光催化实验进行响应面法设计,实验中的因素编码和水平值见表 1。

表 1 实验因素的水平 and 编码
Table 1 Experimental range and level of variables

| 因素 | 编码 | 水平值 | | |
|-------------|----|-----|-----|-----|
| | | -1 | 0 | 1 |
| pH | A | 3 | 5 | 7 |
| 催化剂/污染物浓度比值 | B | 0.4 | 0.8 | 1.2 |
| 温度/℃ | C | 30 | 40 | 50 |

2 结果与讨论

2.1 酵母细胞、纳米 TiO₂ 和纳米 TiO₂@ 酵母碳球的微观形貌

酵母细胞、纳米 TiO₂ 和纳米 TiO₂@ 酵母碳球的 SEM 图片如图 1 所示。实验选用的酵母细胞(图 1(a))呈椭圆形,表面较为光滑,尺寸约为 4.3 μm × 3.6 μm。图 1(b)中的纳米 TiO₂ 呈球形,平均尺寸约为 25 nm。图 1(c)~(f)为不同负载量下制备得到的纳米 TiO₂@ 酵母碳球,可以发现纳米 TiO₂ 负载在酵母细胞表面并经过高温煅烧后,样品均较好地保持了酵母细胞的椭球形基本形貌,且分散性良好。

在不同负载量条件下得到的样品(图 1(c) ~ (f))中,纳米 TiO_2 均较好地负载在酵母碳球表面。其中,在质量比为 1:2(T_1Y_2 ,图 1(c))和 1:1(T_1Y_1 ,图 1(d))的样品中,纳米 TiO_2 在酵母碳球表面均匀分散,有部分酵母碳球表面暴露;但在质量比为 1.5:1($\text{T}_{1.5}\text{Y}_1$,图 1(e))和 2:1(T_2Y_1 ,图 1(f))的样品中,大量纳米 TiO_2 粒子覆盖在酵母碳球表面,形成了较为疏松的纳米 TiO_2 负载层。随着纳米 TiO_2 负载量的增大,酵母碳球载体暴露的面积逐步减少,纳米 TiO_2 @酵母碳球的尺寸有所增大,颗粒表面的

粗糙程度也相应增加。

2.2 不同负载量下样品的晶体结构

不同负载量下样品的 X-射线粉末衍射结果见图 2,可知各样品中均出现了 P25 TiO_2 中对应的锐钛矿型和金红石型 TiO_2 的特征峰。随着 TiO_2 负载量的增加(从 T_1Y_2 至 T_2Y_1),样品在 $2\theta = 25.4^\circ$ 处的锐钛矿 TiO_2 特征峰强度呈现明显增大趋势。这与 SEM 所观察到的样品形貌特征一致,表明生物自组装方法可以实现纳米 TiO_2 粒子在酵母碳球表面的精准负载和可控制备。

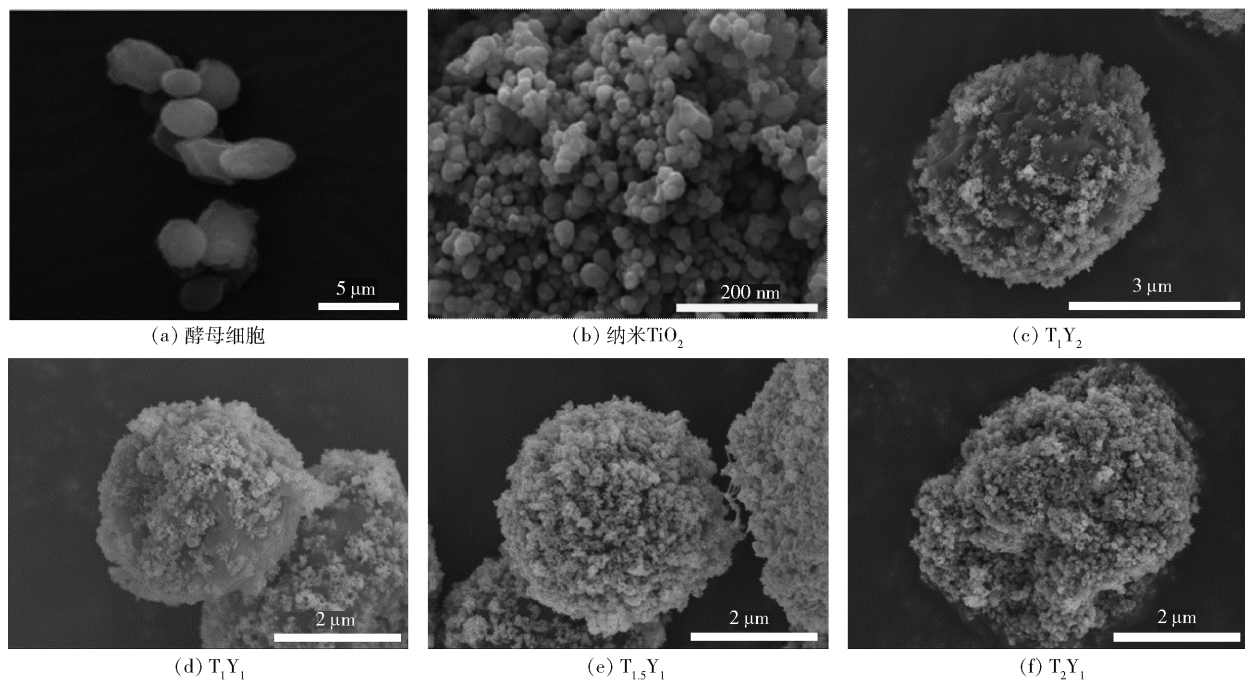


图 1 样品的 SEM 图片

Fig. 1 SEM images of samples

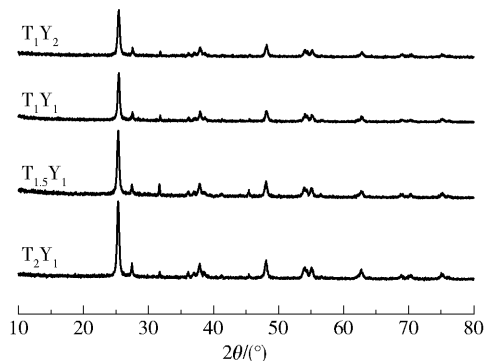


图 2 纳米 TiO_2 @酵母碳球的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of nano- TiO_2 @yeast carbon samples

2.3 酵母细胞和酵母碳球的红外图谱

图 3 为酵母细胞和酵母碳球的红外图谱,其中,酵母的红外图谱中 3352 cm^{-1} 处的吸收峰归因于蛋白

质的—NH; 2925 cm^{-1} 处的吸收峰对应于— CH_3 和— CH_2 中的—CH 伸缩振动; 2358 cm^{-1} 和 1652 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 O—C=O 和 C=O 键的伸缩振动; 1047 cm^{-1} 处的吸收峰对应于酵母表面多糖的—COOH。与酵母相比,酵母碳球的红外图谱中除了 2362 cm^{-1} 和 3749 cm^{-1} 两处吸收峰外,其他对应于蛋白质的—NH、— CH_3 和— CH_2 等基团的吸收峰基本消失,说明酵母在气体保护下的煅烧过程中,其细胞壁中的葡聚糖、甘露聚糖和几丁质等成分得以转化,并最终组成具有微米球结构的酵母碳球。

2.4 负载量对纳米 TiO_2 @酵母碳球光催化性能影响

不同负载量的纳米 TiO_2 @酵母碳球在可见光下降解盐酸四环素的实验结果如图 4 所示。可以看

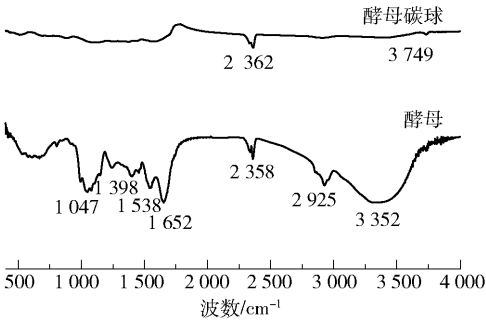


图 3 酵母和酵母碳球的红外谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of yeast and yeast carbon microspheres

出, T_1Y_2 样品对盐酸四环素的降解率最低, 仅为 61.43%, 随着 TiO_2 负载量的增加, 体系的光催化性能逐步增强。与 T_1Y_2 相比, $T_1Y_{1.5}$ 对盐酸四环素的降解率略有上升, 达到 61.81%; 当质量比为 1:1 时, T_1Y_1 样品的光催化降解率达到了 83.79%; 而继续增加 TiO_2 负载量, T_2Y_1 对盐酸四环素分子的光催化降解率为 82.29%, 说明负载量过大时体系光催化效率反而有所下降。这可能是因为复合材料中负载态的纳米 TiO_2 过多时, 酵母碳球表面的催化剂负载层显著增厚, 不利于吸附-光催化协同效应的充分发挥。

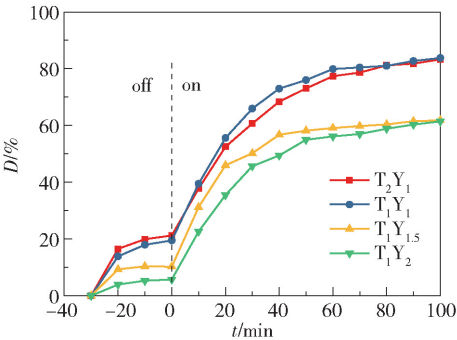


图 4 不同负载量纳米 TiO₂@ 酵母碳球的光催化性能

Fig. 4 Photocatalytic degradation of nano- TiO_2 @ yeast carbon samples with different loading of TC

通过对光催化实验数据进行反应动力学拟合 (图 5), 可知各样品光催化过程中的 $\ln(\rho_0/\rho)$ 与反应时间具有较好的线性关系, 可以用准一级动力学模型来描述, 符合 Langmuir-Hinshelwood 反应动力学方程。由表 2 可知, 在相同的光催化条件下, 4 个不同负载量样品中, T_1Y_1 具有最大的表观反应速率常数 ($k_1 = 0.2949$), 表明质量比为 1:1 时, TiO_2 @ 酵母碳球的光催化活性最高。

2.5 吸附-光催化协同效应分析

为了充分阐释由生物自组装技术实现纳米 TiO_2

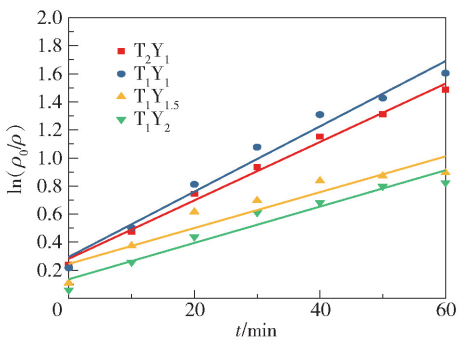


图 5 不同负载量纳米 TiO₂@ 酵母碳球光催化动力学拟合

Fig. 5 Kinetic fitting of photocatalytic degradation of samples with different loading of TC

表 2 不同负载量样品的光催化表观动力学参数

Table 2 Dynamic parameters of photocatalytic degradation of nano- TiO_2 @ yeast carbon samples with different loading

| 光催化剂 | 表观反应动力学回归式 | 相关系数 | k_1 |
|--------------|---------------------------------------|--------|--------|
| T_2Y_1 | $\ln(\rho_0/\rho) = 0.0208 + 0.2816t$ | 0.9916 | 0.2816 |
| T_1Y_1 | $\ln(\rho_0/\rho) = 0.0233 + 0.2949t$ | 0.9752 | 0.2949 |
| $T_1Y_{1.5}$ | $\ln(\rho_0/\rho) = 0.0128 + 0.2453t$ | 0.5661 | 0.2453 |
| T_1Y_2 | $\ln(\rho_0/\rho) = 0.0129 + 0.1358t$ | 0.9415 | 0.1358 |

在酵母碳球表面的可控负载所得到的纳米 TiO_2 @ 酵母碳球的构效关系及主客体的吸附和光催化协同效应, 以质量比为 1:1 的纳米 TiO_2 @ 酵母碳球 (T_1Y_1) 为对象, 考察了纳米 TiO_2 和纳米 TiO_2 @ 酵母碳球对模拟盐酸四环素抗生素的吸附/可见光催化降解去除性能, 结果如图 6 所示。

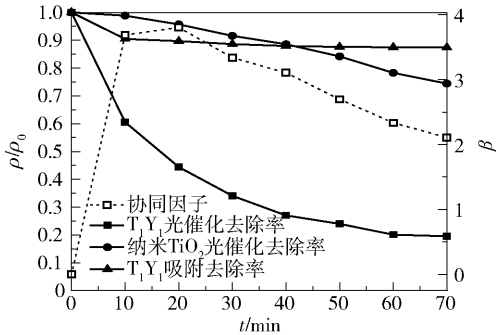


图 6 不同样品对盐酸四环素的去除率与协同因子

Fig. 6 TC removal efficiency of samples and synergistic cofactors

通过比较纳米 TiO_2 及复合材料对盐酸四环素的去除率, 可知纳米 TiO_2 @ 酵母碳球材料 T_1Y_1 在黑暗条件下对盐酸四环素的吸附去除率仅为 12.6%, 其中, 作为载体的酵母碳球发挥了重要的吸附作用^[15]; 在可见光照射下, T_1Y_1 对盐酸四环素的光催化去除率高达 80.5%, 样品在光催化前 40 min 内具

有较高的反应速率;而选用与 T_1Y_1 中所含 TiO_2 等量的纳米 TiO_2 单独对盐酸四环素开展可见光催化时,测得的去除率仅为26%。基于以上实验结果,可以认为目标污染物与复合光催化剂的作用机制为:首先,纳米 $TiO_2@$ 酵母碳球中的纳米 TiO_2 和酵母碳球均可对污染物分子实现吸附富集,通过生物自组装实现的纳米 TiO_2 在酵母表面的均匀负载提升了 TiO_2 吸附性能,酵母碳球因其表面—COOH官能团的存在而兼具物理吸附与化学吸附性能;在光催化阶段,纳米 TiO_2 通过光激发的表面氧化还原反应对表面富集的污染物发挥积极的降解作用;光催化过程中的吸附富集作用与光催化降解过程的有机结合实现了表面光催化反应速率的加大,显著提升了纳米 $TiO_2@$ 酵母碳球对盐酸四环素的去除性能。

为了评估纳米 $TiO_2@$ 酵母碳球的吸附-光催化协同效应,引入协同因子 β 。根据式(2)计算,若 $\beta=1$,说明纳米 TiO_2 与酵母碳球对盐酸四环素的去除效果只是光催化与吸附作用的简单叠加;若 $\beta>1$,说明两者具有协同作用;若 $\beta\gg 1$,说明协同作用显著。基于光催化实验数据,对协同因子 β 进行计算(图6),可知在反应刚开始的20 min内,体系协同因子高达3.7以上,此时,复合材料内部的酵母碳球和外层的纳米 TiO_2 均表现出优异的吸附和光催化性能,可见光照射下体系的光催化效率最高;光催化进行至20~40 min时,纳米 $TiO_2@$ 酵母碳球的吸附逐步趋于稳定,同时纳米 TiO_2 的光催化速率也较为平稳,但复合材料 $TiO_2@$ 酵母碳球依然保持较快的降解速率,此时协同系数逐步稳定至3.0左右,说明这期间的主客体之间吸附-光催化协同效应非常显著,纳米 $TiO_2@$ 酵母碳球内部酵母碳球的吸附富集性能为材料表面优异的光催化反应提供了重要的污染物浓缩效应和传质条件;在光催化反应末期(40~70 min),随着体系中污染物浓度的急剧下降,纳米 $TiO_2@$ 酵母碳球的光催化效率逐步降低,此时体系的协同系数表现为2.1。由此可知,纳米 $TiO_2@$ 酵母碳球对盐酸四环素分子的高效光催化降解效果不仅仅是纳米 TiO_2 与酵母碳球各自对盐酸四环素的去除率简单相加的结果,在整个光催化过程中复合材料中存在显著的吸附-光催化协同效应。

2.6 响应面优化

通过单因素实验,确定了光催化影响因素pH、催化剂/污染物浓度比值和温度及其变化范围后,根

据响应面法中的BBD设计方法,按照表3开展实验具体运行,并测定相应的光催化降解率,所得的二次多项式模型(式(3))可说明降解率和各个因素之间的关系。

$$Y = -235.92 + 27.83A + 127.95B + 9.58C - 5.25AB + 0.02AC - 5.11BC - 1.97A^2 - 64.42B^2 - 0.12C^2$$

(3)

式中, Y 为光催化降解率, A 为pH, B 为催化剂/污染物浓度比值, C 为温度。

使用方差分析(ANOVA)对响应面模拟的显著性进行检验,结果见表4。相关系数的显著性由 F

表3 实验参数和光催化降解率

Table 3 Experimental parameters and photocatalytic degradation efficiencies

| 序号 | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | 降解率/% |
|----|----------|----------|----------|-------|
| 1 | 3 | 0.4 | 40 | 57.5 |
| 2 | 7 | 0.4 | 40 | 82.3 |
| 3 | 3 | 1.2 | 40 | 65.8 |
| 4 | 7 | 1.2 | 40 | 73.8 |
| 5 | 3 | 0.8 | 30 | 57.3 |
| 6 | 7 | 0.8 | 30 | 78.2 |
| 7 | 3 | 0.8 | 50 | 57.1 |
| 8 | 7 | 0.8 | 50 | 79.7 |
| 9 | 5 | 0.4 | 30 | 66.7 |
| 10 | 5 | 1.2 | 30 | 64.6 |
| 11 | 5 | 0.4 | 50 | 66.7 |
| 12 | 5 | 1.2 | 50 | 64.6 |
| 13 | 5 | 0.8 | 40 | 88.0 |
| 14 | 5 | 0.8 | 40 | 88.1 |
| 15 | 5 | 0.8 | 40 | 87.8 |
| 16 | 5 | 0.8 | 40 | 88.2 |
| 17 | 5 | 0.8 | 40 | 88.1 |

表4 响应面模型的方差分析

Table 4 ANOVA of model designed by RSM

| 方差来源 | 平方和 | 自由度 | 均方 | <i>F</i> 值 | <i>P</i> 值 |
|-----------------------|-----------|-----|--------|------------|------------|
| 模型 | 2 283.28 | 9 | 252.75 | 106.49 | <0.000 1 |
| <i>A</i> | 727.71 | 1 | 727.71 | 306.60 | <0.000 1 |
| <i>B</i> | 2.42 | 1 | 2.42 | 1.02 | 0.346 2 |
| <i>C</i> | 0.21 | 1 | 0.21 | 0.089 | 0.774 1 |
| <i>AB</i> | 70.56 | 1 | 70.56 | 29.73 | 0.001 0 |
| <i>AC</i> | 0.72 | 1 | 0.72 | 0.30 | 0.598 3 |
| <i>BC</i> | 0.000 | 1 | 0.000 | 0.000 | 1.000 0 |
| <i>A</i> ² | 263.61 | 1 | 261.62 | 111.22 | <0.000 1 |
| <i>B</i> ² | 449.95 | 1 | 447.35 | 188.48 | <0.000 1 |
| <i>C</i> ² | 617.74 | 1 | 617.74 | 258.98 | <0.000 1 |
| 残差 | 16.52 | 7 | 2.37 | | |
| 失拟项 | 16.52 | 3 | 5.51 | | |
| 净误差 | 0.000 | 4 | 0.000 | | |
| 总离差 | 2 291.330 | 16 | | | |

值和 P 值来决定,模型的 $F = 106.49$, $P < 0.001$,说明该模型显著,具有良好的拟合程度,可用以分析和预测各条件对纳米 TiO_2 @ 酵母碳球光催化降解盐酸四环素的影响,从而优化光催化反应条件。

基于响应面优化结果,绘制因素交互作用对

纳米 TiO_2 @ 酵母碳球光催化降解盐酸四环素影响的三维曲面图(图7),经过优化得到,当温度为 40.2°C , pH 为 5.89, 催化剂/污染物浓度比值为 0.76 时,体系对盐酸四环素的降解率达到最大,为 90.86%。

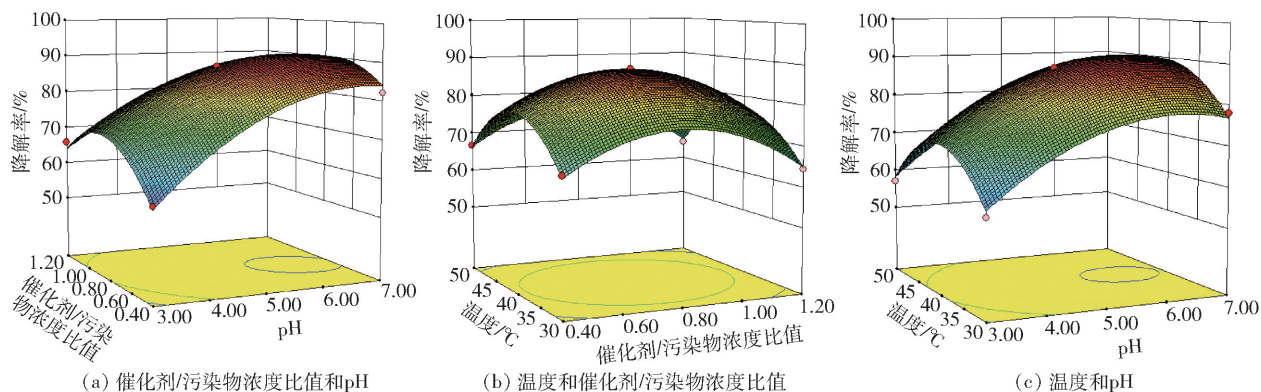


图7 两因素交互作用对光催化影响的三维曲面图

Fig.7 3D surface figures showing the interaction effect of two factors

3 结论

(1) 纳米 TiO_2 @ 酵母碳球光催化降解盐酸四环素的最佳光催化条件为 40.2°C , pH 5.89, 催化剂/污染物浓度比值 0.76, 在此条件下催化剂体系对盐酸四环素的光催化降解率高达 90.86%。

(2) 通过分析评价纳米 TiO_2 @ 酵母碳球对盐酸四环素的吸附和光催化活性等性能,验证了纳米光催化剂的生物碳负载产物主客体之间功能协同的综合效果,有助于揭示生物纳米负载手段在新型无机纳米功能材料合成方面的综合优势和应用潜力。

参考文献:

- [1] KÜMMERER K. Significance of antibiotics in the environment[J]. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2003, 52(1): 5-7.
- [2] REYES C, FERNÁNDEZ J, FREER J, et al. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO_2 photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 184(1/2): 141-146.
- [3] JIA Z, LA L B T, ZHANG W C, et al. Strong enhancement on dye photocatalytic degradation by ball-milled TiO_2 : a study of cationic and anionic dyes[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 33(8): 856-863.
- [4] PELAEZ M, NOLAN N T, PILLAI S C, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 125(33): 331-349.
- [5] FOX M A, DULAY M T. Heterogeneous photocatalysis[J]. Journal of Proteome, 1993, 93(1): 341-357.
- [6] LINSEBIGLER A L, LU G Q, JR YATES J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(3): 735-758.
- [7] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W Y, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- [8] KELLEY S O. Biotemplated semiconductor nanocrystals[M] // ANDREWS D L, SCHOLLES G D, WIEDERRECHT G P. Comprehensive nanoscience and technology. Amsterdam: Elsevier, 2011: 259-264.
- [9] SELVAKUMAR R, SEETHALAKSHMI N, THAVAMANI P, et al. Recent advances in the synthesis of inorganic nano/microstructures using microbial biotemplates and their applications[J]. RSC Advances, 2014, 94(4): 52156-52169.
- [10] BAI B, QUICI N, LI Z Y, et al. Novel one step fabrication of raspberry-like TiO_2 @ yeast hybrid microspheres via electrostatic-interaction-driven self-assembled heterocoagulation for environmental applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(2/3): 451-456.
- [11] 李宏颖, 秦昉, 白波. 水热合成 TiO_2 @ 酵母草莓结构微球及其光催化性能[J]. 化学工程, 2014, 42(4): 59-63.
- LI H Y, QIN F, BAI B. Hydrothermal synthesis of TiO_2

- @ yeast raspberry-structure microspheres with photocatalytic properties [J]. Chemical Engineering (China), 2014, 42(4): 59–63. (in Chinese)
- [12] 张昔玉, 葛圣松, 邵谦, 等. 酵母菌模板法制备 CeO_2 空心微球及其光催化性能[J]. 无机化学学报, 2016, 32(9): 1535–1542.
- ZHANG X Y, GE S S, SHAO Q, et al. Synthesis and photocatalytic activity of CeO_2 hollow microspheres via yeast template route [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 32(9): 1535–1542. (in Chinese)
- [13] 杨莉, 刘铭, 秦桐, 等. 单层纳米 TiO_2 @ 酵母碳球的自组装合成方法及其应用: CN106914231A [P]. 2017–07–04.
- YANG L, LIU M, QIN T, et al. Self-assembly synthesis method of single-layer nano- TiO_2 @ yeast carbon sphere and its application: CN106914231A [P]. 2017–07–04. (in Chinese)
- [14] LEI X F, XUE X X. Photocatalytic reduction of Cr (VI) in the presence of citric acid over perovskite type SO_4^{2-} /TBBFS under UV-vis light irradiation[J]. Advanced Materials Research, 2010, 113/114: 1632–1638.
- [15] 苟海刚, 王浩宁, 杨莉, 等. 单细胞微米炭球的制备及其对盐酸四环素的吸附性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2017, 44(2): 44–50.
- GOU H G, WANG H N, YANG L, et al. Preparation of single-cell carbon microspheres and their use for adsorption of tetracycline hydrochloride[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2017, 44(2): 44–50. (in Chinese)

Adsorption–photocatalysis coupling effect with a nano- TiO_2 @ yeast carbon composite photocatalyst in the degradation of tetracycline hydrochloride and response surface optimization

LIU Ming ZHANG Li ZHA RouYan SUN XiaoBo ZHOU Hui YANG YuSen
GUO ZiYi QIN Tong YANG Li *

(Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecology in Arid Areas, School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

Abstract: A nano- TiO_2 @ yeast carbon composite photocatalyst has been prepared by a biological self-assembly strategy. The composition and structure of product were characterized by SEM and XRD. Using tetracycline hydrochloride as the target pollutant, we analyzed the effect of varying the loading of nano- TiO_2 particles on the photocatalytic efficiency of composite samples and evaluated the functional coupling effect between the nano- TiO_2 particles and the yeast carbon carriers. The results showed that the nano- TiO_2 @ yeast carbon composite exhibited high photocatalytic efficiency in the degradation of tetracycline hydrochloride. A mass ratio of TiO_2 and yeast of 1:1 was found to be the optimal loading of TiO_2 in the composite. The excellent photocatalytic properties can be attributed to the efficient functional coupling between the adsorption and photocatalysis processes. The optimum photocatalytic conditions determined using response surface methodology, were found to be a catalyst temperature of 40.2 °C, pH of 5.89, and a catalyst/pollutant concentration ratio of 0.76, under these conditions the tetracycline hydrochloride degradation ratio reached 90.86%.

Key words: nano- TiO_2 ; yeast carbon spheres; adsorption-photocatalysis coupling; tetracycline hydrochloride; response surface optimization