

菌丝球模板法制备二氧化钛中空纤维及其光催化性能研究

高峰,程志强,于晓斌*
(吉林农业大学,吉林 长春 130118)

摘要:以菌丝球为模板制备了二氧化钛中空纤维,得到的样品复制了菌丝球模板的外观和内部结构。所得的TiO₂颗粒平均直径为2~3 mm,内部中空纤维直径约为600~900 nm。通过TGA、SEM、EDX、XRD等对样品进行表征,并通过紫外光下罗丹明B的降解来评估不同煅烧温度下样品的光催化性能。结果表明,煅烧温度为600℃的样品可获得最佳的光催化性能,在120 min内10 mg/L罗丹明B的降解率可达99.5%。

关键词:菌丝球;二氧化钛中空纤维;生物模板;光催化

中图分类号:TQ340.64

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)01-0181-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.032

Preparation of TiO₂ hollow fibers by mycelial pellet template and study on their photocatalytic performance

GAO Feng, CHENG Zhi-qiang, YU Xiao-bin*
(Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: TiO₂ hollow fiber is prepared by using mycelial pellet as framework template. The samples replicate the appearance and internal structure of the mycelial pellet template after calcination. The average diameter of the obtained TiO₂ particles is 2-3 mm, and the diameter of hollow fiber inside is about 600-900 nm. The samples are characterized by means of TGA, SEM, EDX, XRD and other characterization equipment. Photocatalytic performance of the samples prepared under different calcination temperatures is evaluated through investigating the degradation of rhodamine B under UV light. Experimental results show that TiO₂ hollow fiber samples prepared at a calcining temperature of 600℃ exhibits the best photocatalytic performance, leading to a decolorization rate of 99.5% in 120 minutes.

Key words: mycelial pellet; TiO₂ hollow fibers; photocatalysis; bio-template

二氧化钛(TiO₂)作为最有前途的光催化剂具有应用范围广、无毒、廉价、光催化效率高等特点,因此受到学者们的广泛研究^[1]。目前,合成二氧化钛光催化剂的方法有水热法^[2-3]、溶胶-凝胶法^[4-5]、化学气相沉积法^[6-7]、模板法^[8-10]等。与其他方法相比,生物模板法可以复制天然生物的精微结构、优化材料结构、提高性能。Wongcharoen等^[11]以天然木棉纤维为生物模板制备TiO₂中空纤维。Bu等^[12]以油菜花粉粒为生物模板制备了铜掺杂的TiO₂空心球,具有更高的比表面积和更强的吸附能力。郑等^[13]以棉纤维为模板制备了中空纤维结构的二氧化钛材料。

作为丝状真菌的一种特殊形式,菌丝球是由丝状真菌的1个或多个孢子在一定条件下萌发的菌丝缠绕而成的,其具有较大的比表面积、网状孔隙和一

定的吸附能力^[8]。菌丝球多被作为水处理中的吸附剂^[14-17]。但是鲜有将菌丝球作为模板制备材料的研究。

笔者利用菌丝球为模板制备TiO₂,所得二氧化钛材料外观呈颗粒状、内部为中空二氧化钛纤维结构。并且考察了煅烧温度对样品微晶尺寸、形貌等的影响。此外,还通过罗丹明B(RhB)在紫外光下的光降解效率来评估样品的光催化性能。

1 实验过程

1.1 菌丝球的制备

将1 mL淡紫拟青霉(*Purpureocillium lilacinum*)孢子悬浮液(10⁷个/mL)加入到100 mL的灭菌PDB液态培养基中。置于摇床上(130 r/min, 29℃)培养4 d。随后通过纱布过滤,并用蒸馏水将PDB

收稿日期:2022-02-15;修回日期:2022-11-06

基金项目:吉林省创新能力建设(2020C024-5);长春市科技发展计划项目(21ZY43);吉林省科技发展项目(20210203002SF)

作者简介:高峰(1997-),男,硕士研究生,研究方向为二氧化钛材料在水处理中的应用,1149435698@qq.com;于晓斌(1971-),男,博士,副教授,研究方向为纳米材料,通讯联系人,446745723@qq.com。

培养基洗净得到菌丝球。最后将菌丝球分装到装有蒸馏水的平板中冷冻干燥,最终得到干燥的立体菌丝球。

1.2 菌丝球状二氧化钛样品的制备

将干燥后的菌丝球浸泡在钛酸四丁酯的乙醇溶液中 30 min,其中钛酸四丁酯与乙醇的体积比为 1:10。随后在 60℃ 下干燥 12 h,去除多余的溶剂得到前驱体。在空气条件下,将前驱体于 450、550、600℃ 和 650℃ 下煅烧 2 h,分别得到样品 P1、P2、P3 和 P4。最后通过 TGA、SEM、EDX、XRD 等对样品进行了表征。

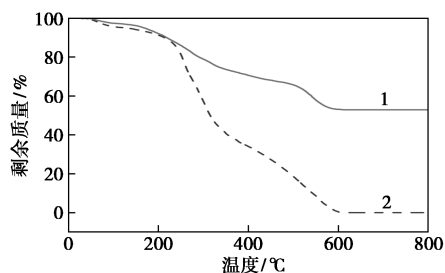
1.3 样品的光催化性能测定

将 40 mg 样品加入到 40 mL RhB 溶液(10 mg/L)中,在黑暗条件下磁力搅拌 2 h 以确保到达吸附-解析平衡。随后用紫外线照射灯(Philips, 120 W)照射各悬浮液。每 20 min 从各悬浮液中收集 2 mL 混合物并离心保留溶液。通过紫外光谱仪(Shimadzu, UV-2550)在 554 nm 处测量过滤溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

为了研究菌丝球(Raw mycelial pellets)和前驱体(the precursor)的热分解过程,进行了 TG 分析,其 TGA 曲线如图 1 所示。由图 1 中可以看出,菌丝球的热解主要有 2 个质量损失阶段:250℃ 以下的前 11% 的质量损失是由于菌丝球材料中的结合水损失;从 250~600℃ 的第 2 次急剧损失(80%)是由于菌丝在高温下的分解。在前驱体的分解过程中,除了与菌丝材料相似的质量损失之外,在 500~600℃ 之间突然损失的原因是由于钛酸四丁酯的热解。当温度达到 600℃ 后,菌丝材料的剩余质量为 0%,而前驱体材料中的剩余质量保持在 49.3%。这意味着前驱体中的菌丝物质已被完全去除,剩余部分为二氧化钛。



1—前驱体;2—菌丝球

图 1 菌丝球和前驱体的 TGA 曲线

2.2 菌丝球以及 TiO₂ 颗粒的外貌

菌丝球、TiO₂ 颗粒及其纤维的外貌表征结果如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,冻干的菌丝球为直径 0.2 cm 的白色小球,内部结构为相互缠绕的白色菌丝。图 2(b)和图 2(c)为以菌丝球为模板制备的 TiO₂ 颗粒。由图 2(d)中可以看出,其内部 TiO₂ 中空纤维内径为 600~900 nm。由于 TiO₂ 纤维的缠结,其与普通生物纤维模板制备的 TiO₂ 纤维不同,不仅得到了 TiO₂ 纤维,而且得到了半空心的 TiO₂ 颗粒。

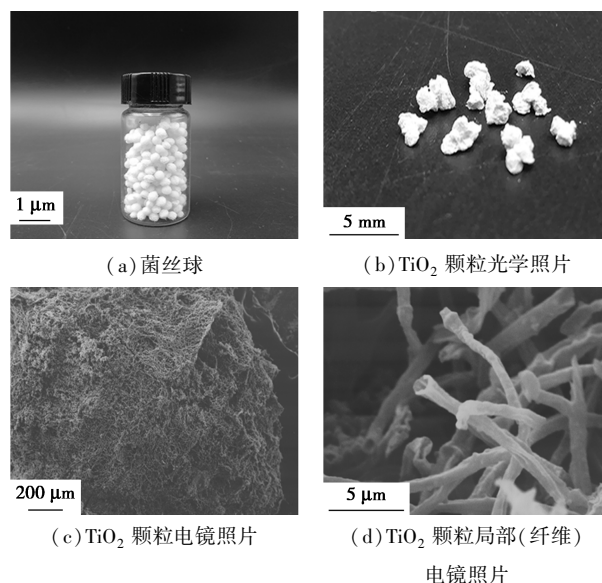


图 2 菌丝球、TiO₂ 颗粒及其纤维的外貌表征

2.3 EDX 分析

根据 EDX 分析结果,在 450℃ 和 650℃ 形成的样品原子质量分数如表 1 所示。由表 1 中可以看出,在 450℃ 的样品中检测到的 C 和 N 的原子质量分数分别为 2.01% 和 28.36%。但这 2 种元素在 650℃ 的样品中都没有检测到。从制备工艺来看,C、N 元素主要来源于菌丝体颗粒模板。在空气的煅烧过程中,C 和 N 以氧化物形式从样品中分离出来。说明菌丝体颗粒模板在 450℃ 时不能完全分解,而在 650℃ 时已完全分解。因此,当煅烧温度为 650℃ 时,样品中仅有 Ti 和 O 元素。

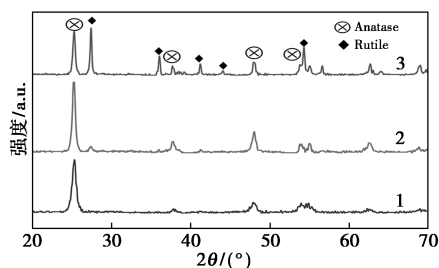
表 1 样品中的元素的原子质量分数

煅烧温度/℃	元素的原子质量分数/%			
	C	N	O	Ti
450	2.01	28.36	51.10	16.67
650	—	—	74.83	23.78

2.4 XRD 分析

样品 P1、P3 和 P4 的 XRD 图谱如图 3 所示。

由图 3 中可以看出,所有样品均可在 25.3° 找到对应于锐钛矿(anatase)(JCPDS 卡 No.21-1272)的衍射峰。其中,P3 和 P4 的衍射峰位于 26.7° ,对应金红石相(rutile)(JCPDS 卡号 No.21-1276)。所有获得的材料都完全结晶。随着煅烧温度的升高,样品的相结构也发生了变化:P1 的相组成仅为锐钛矿相;但当温度升至 600°C 时,则有锐钛矿和金红石两相。不同温度下样品的相结构和晶粒尺寸如表 2 所示。由表 2 中可以看出,随着煅烧温度从 600°C 提高到 650°C ,金红石的相结构从 2.9% 提高到 42.3%。利用锐钛矿(101)和金红石(110)的衍射峰的 Scherrer 方程计算样品的微晶尺寸,结果表明,随着煅烧温度的升高,样品中锐钛矿的晶粒尺寸增大,而金红石的晶粒尺寸变化不大。



1— 450°C ; 2— 600°C ; 3— 650°C

图 3 不同煅烧温度下得到的样品 XRD 图谱

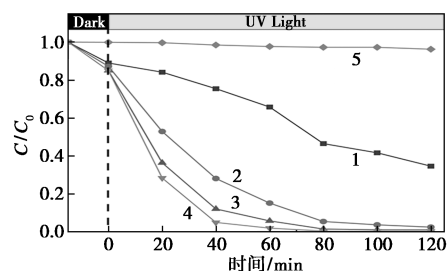
表 2 不同温度下样品的相结构和晶粒尺寸

煅烧温度/ $^\circ\text{C}$	相结构占比/%		晶粒尺寸/nm	
	锐钛矿	金红石	锐钛矿	金红石
450(P1)	100	—	10.9	—
600(P3)	97.1	2.9	16.9	43.8
650(P4)	57.0	42.3	27.0	42.2

2.5 光催化效率

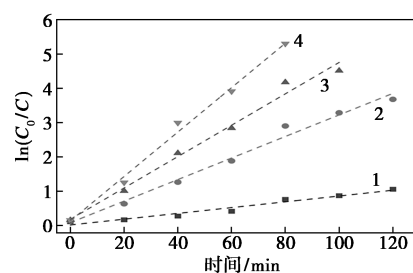
为了评估光催化效率,所有样品都在紫外光下进行降解 RhB 的测试,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,从暗处理结果来看,所有样品都具有一定的吸附 RhB 的能力,这归因于模板中网状孔的结构。在紫外线照射 120 min 后,由于样品 P3 的存在,溶液由粉红色变为无色。紫外光光照后,P2 (97.4%)、P3 (99.5%)、P4 (98.8%) 均表现出良好的光降解性能。P1 的光催化性能远低于其他样品。主要原因是由于 P1 中的模板去除不完全,导致 TiO_2 材料表面被覆盖,从而降低了 P1 的光催化效率。不同煅烧温度下样品的拟合准一级动力学 R^2 和速率常数如表 3 所示,表明 RhB 的去除过程符合

准一级动力学。通过计算速率常数可知,P3 在所有样品中 RhB 光降解过程中的速率最高。



1— 450°C ; 2— 550°C ; 3— 650°C ; 4— 600°C ; 5—RhB $^\circ\text{C}$

(a) 紫外光下降解 RhB 的测试结果



1— 450°C ; 2— 550°C ; 3— 650°C ; 4— 600°C

(b) $\ln(C_0/C)$ 与所有样品的辐照时间的关系

图 4 样品在紫外光下降解 RhB 的测试结果

表 3 不同煅烧温度下样品的拟合准一级动力学 R^2 和速率常数

煅烧温度/ $^\circ\text{C}$	R^2	速率常数/ min^{-1}
450	0.9605	0.00842
550	0.9817	0.03134
600	0.9924	0.06498
650	0.9975	0.04565

煅烧温度从 450°C 提高到 600°C ,样品的脱色能力和脱色效率逐渐提高。然而煅烧温度从 600°C 升高到 650°C ,样品的脱色能力和脱色效率下降。产生这些现象的原因主要分为以下几点:①根据 TGA 结果,菌丝模板的分解温度为 600°C 。因此,当煅烧温度从低温(450°C)升高到高温(600°C)时, TiO_2 材料表面和内部的模板逐渐分解,光催化效率提高。②煅烧温度升至 600°C 后,锐钛矿相开始向金红石相转变,与金红石相比,锐钛矿具有更高的光催化反应速率和光催化活性^[18-21]。因此,此时锐钛矿相的含量成为影响样品光催化能力的主要原因。

3 结论

采用菌丝球作为生物模板,以钛酸四丁酯作为原料,成功制备了 TiO_2 纤维,并通过 TGA、SEM、

EDX 及 XRD 对样品进行表征,由于菌丝球的天然结构,使得到的 TiO_2 纤维呈缠绕形状形成 TiO_2 颗粒,使其具有孔隙网络。同时根据不同煅烧温度的样品光降解罗丹明 B 的结果表明,煅烧温度为 600°C 时,可获得最佳的光催化性能,在 120 min 内,10 mg/L 的罗丹明 B 降解率可达 99.5%。

参考文献

- [1] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: A historical overview and future prospects [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44(12R): 8269.
- [2] Chang Y, Liu B, Wang H, *et al.* Effects of NaOH concentration on the microstructure and morphology of TiO_2 precursor nanobelts prepared in a hydrothermal process [J]. *Chemistry Letters*, 2016, 45(7): 723-725.
- [3] 朱磊, 俞泽民, 周子豪, 等. 一步水热法制备二氧化钛纳米线-还原氧化石墨烯复合材料及其超级电容器性能研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(5): 146-150.
- [4] Moriguchi I, Katsuki Y, Yamada H, *et al.* Bicontinuous microemulsion-aided synthesis of mesoporous TiO_2 [J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(9): 1102-1103.
- [5] 孙鹏飞, 王秋芹, 袁宇航, 等. 溶胶-凝胶法制备二氧化钛及其光催化性能研究 [J]. *山东化工*, 2021, 50(13): 8-10.
- [6] Takenaka S, Arike T, Miyazaki T, *et al.* Preparation of TiO_2 -Carbon nanotube composite catalysts for improvement of the photocatalytic activity of TiO_2 [J]. *Chemistry Letters*, 2012, 41(6): 617-619.
- [7] 谢洪勇, 马长文, 孙志国, 等. 火焰化学气相沉积法制备多晶纳米二氧化钛及其在气体净化中的应用 [J]. *上海第二工业大学学报*, 2014, 31(1): 18-31.
- [8] 包璐璐, 郭丽君, 等. 模板法制备纳米洋葱碳/二氧化钛及其光催化性能研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(2): 140-145.
- [9] 赵健全, 廖娟娟, 陈霞, 等. 基于玫瑰花瓣的双模板法制备高光催化活性的有序大孔-介孔锐钛矿二氧化钛薄片 [J]. *功能材料*, 2018, 49(7): 7001-7007.
- [10] 胡寓深, 员朝乐, 王磊, 等. 模板法制备二氧化钛及其光催化性能研究 [J]. *科技创新与生产力*, 2017, (7): 106-108.
- [11] Wongcharoen S, Panomsuwan G. Easy synthesis of TiO_2 hollow fibers using kapok as a biotemplate for photocatalytic degradation of the herbicide paraquat [J]. *Materials Letters*, 2018, 228: 482-485.
- [12] Bu D, Zhuang H. Synthesis, characterization, and photocatalytic studies of copper-doped TiO_2 hollow spheres using rape pollen as a novel biotemplate [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 29: 24-28.
- [13] Zheng T, Tian Z, Su B, *et al.* Facile method to prepare TiO_2 hollow fiber materials via replication of cotton fiber [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(3): 1391-1395.
- [14] 陈国浚, 杨翕森, 彭欢, 等. 黑曲霉 RAF106 菌丝球形成的影响因素及对结晶紫的吸附作用 [J]. *微生物学通报*, 2022, 49(1): 72-87.
- [15] 陈洁, 魏云霞, 赵苑, 等. 普鲁兰多糖菌丝球对亚甲基蓝和甲基橙染料的吸附 [J]. *广州化工*, 2019, 47(17): 84-87+99.
- [16] 袁鑫, 刘玉香, 梁涛. 青霉成球条件优化及其在固定化和脱色中的应用 [J]. *环境工程学报*, 2019, 13(10): 2434-2441.
- [17] 郑爱芳, 吴甘霖, 李伟娟, 等. 一株野生抗铜大型真菌对铜离子的吸附作用 [J]. *生物学杂志*, 2020, 37(1): 72-76.
- [18] Li L, Liang T, Liu W, *et al.* A comprehensive review of the mycelial pellet: Research status, applications, and future prospects [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(39): 16911-16922.
- [19] Luttrell T, Halpegamage S, Tao J, *et al.* Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO_2 films [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 1-8.
- [20] Barakat M A, Schaeffer H, Hayes G, *et al.* Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO_2 nanoparticles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 57(1): 23-30.
- [21] Ba-Abbad M M, Kadhun A A H, Mohamad A B, *et al.* Synthesis and catalytic activity of TiO_2 nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation [J]. *Int J Electrochem Sci*, 2012, 7(6): 4871-4888. ■

(上接第 180 页)

- [4] Tripathi S, Singh S N, Yadav L D S. Visible light photocatalysis with CBr_4 : A highly selective aerobic photooxidation of methylarenes to aldehydes [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(18): 14547-14551.
- [5] Muthumari S, Ramesh R. Synthesis and structure of $\text{Ru}(\text{II})$ complexes of thiosemicarbazone: Highly selective catalysts for oxidative scission of olefins to aldehydes [J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(11): 3036-3041.
- [6] 曹晨, 秦晓飞, 张旭斌, 等. 聚甲氧基二甲醚合成反应动力学研究进展 [J]. *化工进展*, 2020, 39(12): 5021-5028.
- [7] 王新平, 王旭珍, 王新葵, 等. 关于化学反应表观活化能和指前因子的教学讨论 [J]. *大学化学*, 2011, 26(3): 33-37.
- [8] 付佳. 丙烷脱氢制丙烯催化剂研究 [D]. 北京: 北京服装学院, 2013.
- [9] 黄思齐. 负载型铜铁复合氧化物催化剂直接催化分解氧化亚氮的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [10] 杜俊豪. 2,6-二甲基哌嗪合成新工艺及其动力学研究 [D]. 西安: 西北大学, 2010.
- [11] 常少武. SAPO-34 分子筛上甲醇制烯烃动力学研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [12] 窦万升, 焦同帅, 邢德山, 等. 燃煤电厂活性焦脱硫过程模型及实验 [J]. *热力发电*, 2016, 45(3): 98-104.
- [13] 王亚军, 冯长根. 整装催化转化器数学模型研究进展 [J]. *化学工业与工程*, 2005, (3): 229-234.
- [14] 陈坤. 甲烷蒸汽重整反应本征动力学研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [15] 沈尹. 钴钼催化剂上常压和加压水煤气变换反应宏观动力学研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2020. ■