

# $\delta$ -MnO<sub>2</sub>对 TiO<sub>2</sub>光催化降解甲基橙的抑制作用

李顺军<sup>1</sup>, 马子川<sup>1,2</sup>, 丁克强<sup>1</sup>, 刘敬泽<sup>2</sup>

(1. 河北师范大学化学与材料科学学院, 2. 生命科学学院, 石家庄 050016)

**摘要** 采用动力学方法研究了在水悬浮液中  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 颗粒物对 P-25 TiO<sub>2</sub> 光催化降解甲基橙活性的影响, 并利用紫外-可见漫反射光谱(DRS)和光致发光光谱(PL)对受  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 污染前后的 TiO<sub>2</sub> 样品进行了表征. 动力学研究表明, 在3种不同初始 pH 值条件下,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 对 TiO<sub>2</sub> 光催化剂都具有明显的致毒效应, 共存  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的浓度越大, 致毒效应越明显. 表征结果表明, 由于  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 之间的界面接触, 使得 TiO<sub>2</sub> 吸收带边蓝移, 紫外光区的吸收强度降低, 光致发光信号(PL)明显减弱. 因此,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 导致 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度增大, 光利用率降低, 并且是光生电子与空穴的复合中心.

**关键词** TiO<sub>2</sub>;  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>; 失活; 光催化; 甲基橙

**中图分类号** O643.32

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2007)12-2338-05

由于水资源短缺和水体环境污染日益严重, 水的防污和治污已经成为当务之急. 光催化氧化法作为一种极具应用前景的水处理技术, 是多年来持续的研究热点<sup>[1-5]</sup>. 由于 TiO<sub>2</sub> 具有良好的近紫外吸收性能、耐化学腐蚀及光腐蚀、无毒和光催化活性较高等优点, 因而, 在光催化化学领域, 有关 TiO<sub>2</sub> 的研究和开发开展得十分广泛<sup>[3-5]</sup>.

TiO<sub>2</sub> 的光催化活性通常受到 pH 值、温度、浓度、介质组成和掺杂物质等诸多环境因素的影响, 并存在确定的影响规律和适宜的水处理条件范围. 但近年来的研究发现, 一些在溶液中共存的无机离子, 如 Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 等对某些污染物降解过程中 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性具有一定的抑制作用<sup>[6-8]</sup>, 在芳香化合物降解过程中生成的苯甲酸、羟基苯甲酸等中间产物能使 TiO<sub>2</sub> 光催化剂中毒<sup>[2]</sup>, 在 Cr(VI) 光催化还原过程中, 溶液中共存的水杨酸能使 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性明显地受到抑制<sup>[1]</sup>. 这些因素对光催化产生有害的影响, 导致 TiO<sub>2</sub> 光催化剂失活. 因此, 揭示使 TiO<sub>2</sub> 光催化剂失活的物质并搞清毒物的抑制机理对于光催化技术的实际应用非常重要.

实际废水的组成很复杂, 其中各种可溶性物质与不同种类的颗粒物(如锰氧化物、铁氧化物和粘土矿物等)并存, 关于这些共存颗粒物对光催化剂活性的影响的研究尚未见报道.

本文利用得到广泛应用的商品 P-25 TiO<sub>2</sub> 作为光催化剂, 以一种典型的偶氮染料甲基橙为目标污染物, 考察了环境中常见的  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 颗粒物对 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的影响, 并初步探讨了其作用机制. 这对全面了解采用光催化法进行水处理的工艺条件和实际应用具有重要意义.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验用的光催化剂为德国 Degussa 公司生产的 P-25 TiO<sub>2</sub>, 由质量分数约为 80% 的锐钛型晶相和 20% 的金红石型晶相组成, 晶粒平均直径为 30 nm, BET 比表面积为 50 m<sup>2</sup>/g, 等电点 pH 值约为 6.25<sup>[3]</sup>; 甲基橙(MO)为市售分析纯试剂; 实验用的  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 颗粒物按照文献[9]的方法制备, 在 110 °C 下干燥, 研磨, 过孔径为 0.154 mm 的网筛后使用,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 为球形颗粒(经 TEM 测定其平均粒

收稿日期: 2007-08-08.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20477009)和河北省自然科学基金(批准号: E2005000183)资助.

联系人简介: 马子川, 男, 教授, 主要从事环境化学和环境材料方面研究. E-mail: ma\_zichuan@163.com;

刘敬泽, 男, 教授, 主要从事生态学研究. E-mail: jzliu21@heinfo.net

径为 250 mm); 调节反应体系 pH 值用的  $\text{HClO}_4$  和  $\text{NaOH}$  溶液均由分析纯试剂配制。

实验用的光催化反应器为带夹套的圆柱形玻璃容器(内径为 55 mm, 高为 110 mm), 有效体积为 200 mL, 夹套中通入循环水以维持恒定的反应温度; 激发光源为 70 W 紫外线高压汞灯(苏州复辉照明有限公司), 主波长为 365 nm; 实验中采用 JB-3A 型磁力搅拌器(上海精密仪器有限公司)使反应悬浮液均匀; pH 值测定采用 pHS-3B 型精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); MO 浓度的测定采用 VIS-7220 型紫外-可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), 设定波长为 504 nm, 测试时 pH 值均调节至 3.00 以下进行。

## 1.2 光催化活性影响实验

固定光源与处理液的初始距离为 100 mm. 首先量取 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的甲基橙水溶液作为处理液, 将初始 pH 调至一定值(设定 pH = 4.0, 6.0 和 8.0), 然后依次加入准确称量的 20 mg P-25  $\text{TiO}_2$  (催化剂质量浓度为 200 mg/L) 和一定质量的  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  (设定 10, 20 和 50 mg/L 3 个浓度), 在对比实验中不加  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ . 在光催化反应前, 先在暗态及 25 °C 条件下持续搅拌 90 min, 使 MO 与悬浮固体达到吸附平衡, 取样测定 MO 的浓度, 并作为光催化反应动力学数据归一化处理时的初始浓度  $[\rho_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})]$ . 开启光源进行光催化降解反应, 间隔一定时间取样 5 mL, 经微孔滤膜(0.22  $\mu\text{m}$ ) 过滤, 测定剩余 MO 的质量浓度  $[\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})]$ . 用 MO 的降解率  $\eta(\%) \{ \eta = [(c_0 - c)/c_0] \times 100 \}$  随着光照时间变化的动力学曲线来反映  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  及 pH 值对 P-25  $\text{TiO}_2$  光催化活性的影响。

## 1.3 光催化剂的表征

纯的  $\text{TiO}_2$  和  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  试样及被  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  颗粒物污染的  $\text{TiO}_2$  试样经干燥处理后进行表征. 紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis, DRS)在装有 130-0632 型积分球的 U-3010 型紫外-可见分光光度计(日本 Hitachi 公司)上测定, 扫描范围为 200 ~ 600 nm, 用标准  $\text{BaSO}_4$  作参比; 对于被  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  污染的  $\text{TiO}_2$  样品同时测定了扣除等量  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  吸收的 UV-Vis DRS, 用来反映  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  颗粒物的存在对  $\text{TiO}_2$  光吸收性能的影响. 光致发光光谱(PL)采用 F-4500 型荧光光谱仪(日本 Hitachi 公司)测定, 激发波长 300 nm, 狭缝宽度 5.0 nm, 倍增电压 700 V, 扫描范围为 350 ~ 550 nm.

# 2 结果与讨论

## 2.1 $\delta$ - $\text{MnO}_2$ 对 $\text{TiO}_2$ 光催化降解甲基橙的抑制作用

图 1 为 pH = 6.0 条件下,  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  颗粒物质量浓度分别为 0, 10, 20 和 50 mg/L 情况下甲基橙在 0.2 g/L 的 P-25  $\text{TiO}_2$  悬浮液中的降解动力学曲线. 由图 1 可见, 以纯的  $\text{TiO}_2$  作光催化剂, 光照 40 min 时 MO 可完全降解, 有  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  颗粒物存在时, 光照初期 MO 发生缓慢的降解, 一段时间后 MO 的浓度不再随时间的增加而变化, 最终降解率随  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  浓度的增大而变得更低. 这表明, 微量  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  颗粒物的存在能使  $\text{TiO}_2$  的光催化活性受到严重的抑制, 甚至彻底失去活性, 这种现象可称为  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  对  $\text{TiO}_2$  光催化剂的致毒效应, 浓度越大, 致毒效应越明显, 表明  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  是  $\text{TiO}_2$  光催化剂的毒物。

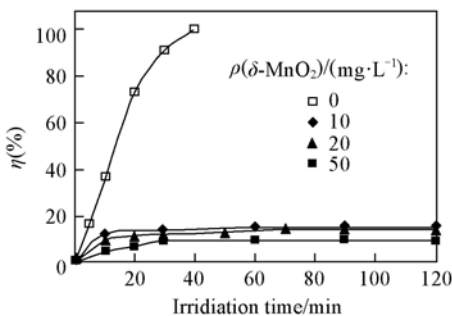


Fig. 1 Influence of mass concentration of  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  on  $\text{TiO}_2$  photocatalytic activity

Experimental conditions:  $\rho(\text{MO}) = 20 \text{ mg/L}$ , initial pH = 6.0,  $\rho(\text{catalyst}) = 200 \text{ mg/L}$ , temperature: 25 °C.

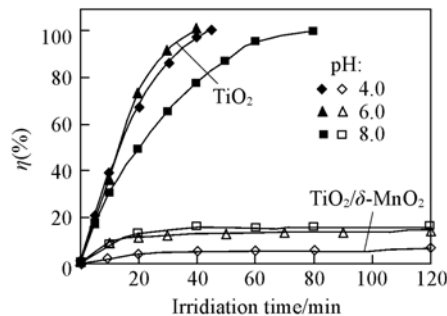


Fig. 2 Influence of  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  on  $\text{TiO}_2$  photocatalytic activity at different pH values

Experimental conditions:  $\rho(\text{MO}) = 20 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{catalyst}) = 200 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\delta\text{-MnO}_2) = 10 \text{ mg/L}$ , temperature: 25 °C.

pH 值是水处理工艺中需要控制的一个重要条件, 为便于比较, 图 2 给出了  $\text{TiO}_2$  和有 20 mg/L  $\delta\text{-MnO}_2$  存在时  $\text{TiO}_2$  悬浮液 pH 值分别为 4.0, 6.0 和 8.0 条件下降解 MO 的动力学曲线. 从图 2 可以看出, 在不同 pH 值条件下  $\delta\text{-MnO}_2$  都会导致  $\text{TiO}_2$  光催化剂失活, 低 pH 值时的致毒效应比高 pH 值的大, 即致毒效应大小的顺序为 pH 4.0 > pH 6.0 > pH 8.0. 表明若水中含有  $\delta\text{-MnO}_2$  存在, 则无法通过调节 pH 来避免  $\text{TiO}_2$  光催化剂中毒.

## 2.2 UV-Vis DRS 测定

催化剂的光吸收性能对其光催化活性具有重要的影响, 一般认为, 吸收带边红移和吸光度增加对提高光催化活性有利, 反之则有害<sup>[10]</sup>.

图 3(A) 示出了在相同  $\text{TiO}_2$  量时纯  $\text{TiO}_2$  试样及被不同量  $\delta\text{-MnO}_2$  颗粒物污染的  $\text{TiO}_2$  试样的 DRS, 由图 3(A) 可见, 纯  $\text{TiO}_2$  (谱线 a) 在低于 400 nm 范围内有连续的宽紫外吸收带, 最大吸收峰位于 320 nm 处, 并有明显的吸收带边. 在紫外区的强吸收是由价带与导带间的电子跃迁产生的, 最大吸收峰被指认为  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  的电子跃迁<sup>[11]</sup>. 这些都反映出 P-25  $\text{TiO}_2$  具有良好的半导体特性, 纯  $\text{TiO}_2$  在可见光区没有吸收, 所以没有可见光吸收活性.

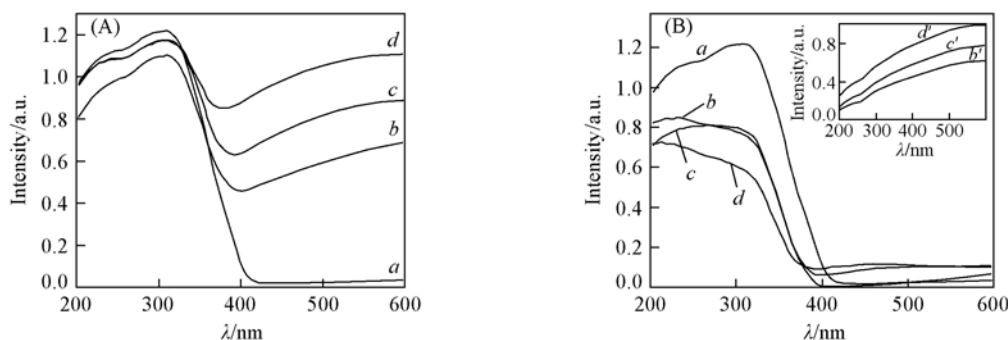


Fig. 3 UV-Vis DRS of samples (A) and spectra after subtracting absorption of  $\delta\text{-MnO}_2$  (B)

a. P-25 $\text{TiO}_2$ ; b, c and d showing  $\text{TiO}_2/\delta\text{-MnO}_2$  (the mass concentration of  $\delta\text{-MnO}_2$ : b. 10 mg/L, c. 20 mg/L, d. 50 mg/L).

Inset: DRS of an equivalent amount of  $\delta\text{-MnO}_2$ ; b'. 10 mg/L, c'. 20 mg/L, d' 50 mg/L.

图 3(B) 的插图给出了 3 种相应量的纯  $\delta\text{-MnO}_2$  样品的 DRS 谱图 (谱线 b', c', d'), 可以看出,  $\delta\text{-MnO}_2$  在 200 ~ 600 nm 扫描范围内有光吸收, 并随波长的增大吸收系数增大, 吸收曲线呈“斜坡形”, 不存在吸收带边, 半导体性能较差; 随着  $\delta\text{-MnO}_2$  量的增加光吸收强度增加.

再由图 3(A) 中的谱线 b, c, d 可以看出, 含  $\delta\text{-MnO}_2$  的  $\text{TiO}_2$  试样在可见光区域有了明显的吸收, 其形状和强度与相应量的  $\delta\text{-MnO}_2$  吸收非常接近, 说明这一区域的吸收是由  $\delta\text{-MnO}_2$  产生的. 而含有  $\delta\text{-MnO}_2$  的  $\text{TiO}_2$  试样在紫外光区的吸收带与  $\text{TiO}_2$  相似, 但吸收强度有一定程度的降低, 吸收带边位置和形状发生了变化, 说明  $\delta\text{-MnO}_2$  对  $\text{TiO}_2$  的紫外光吸收具有明显的影响, 这可能是由于  $\delta\text{-MnO}_2$  与  $\text{TiO}_2$  之间的接触对  $\text{TiO}_2$  的光吸收产生光屏蔽效应, 类似于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\text{TiO}_2$  之间的接触所产生的光屏蔽效应<sup>[12]</sup>, 同时影响了  $\text{TiO}_2$  晶格中 Ti 和 O 原子的化学状态, 从而影响  $\text{TiO}_2$  的带隙能.

为了进一步探讨  $\delta\text{-MnO}_2$  的影响, 以等量  $\delta\text{-MnO}_2$  的 DRS 为基线, 定量测定了扣除  $\delta\text{-MnO}_2$  吸收的  $\text{TiO}_2$  的 DRS, 可反映出与  $\delta\text{-MnO}_2$  作用后  $\text{TiO}_2$  自身光吸收的变化, 结果示于图 3(B). 从图 3(B) 可以看出,  $\text{TiO}_2$  与  $\delta\text{-MnO}_2$  作用后自身光吸收发生了明显的变化: 吸收带边蓝移, 紫外光区的吸收强度降低, 改变的程度随  $\delta\text{-MnO}_2$  量的增加而增大. 这两方面的变化对  $\text{TiO}_2$  的光催化活性都会产生有害的影响, 使  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度增大, 光利用率降低. 这与相应量的  $\delta\text{-MnO}_2$  对  $\text{TiO}_2$  光催化活性的致毒效应大小一致.

## 2.3 PL 测试

$\text{TiO}_2$  的光致发光 (PL) 信号和强度与其光催化活性的大小有密切的关系, 近年来, Jing 等<sup>[13,14]</sup> 已将 PL 光谱用于光催化剂的表征. 图 4 示出了在 300 nm 紫外光激发下纯  $\text{TiO}_2$  及被  $\delta\text{-MnO}_2$  颗粒物污染的  $\text{TiO}_2$  试样的 PL 谱. 由图 4 可见, 纯  $\text{TiO}_2$  样品在 350 ~ 550 nm 的扫描范围内有较强的发光信号, 分别在短波区 (390 ~ 420 nm) 和长波处 (约 465 nm) 出现两个较强的 PL 峰, 这与文献 [13,14] 报道的结果一

致. 受  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 污染的 TiO<sub>2</sub> 样品的 PL 谱线峰强度明显减弱, 并且 PL 峰趋于平缓. 由于两个样品的 TiO<sub>2</sub> 量是相同的, 所以, 这种变化结果是由于  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 之间的界面接触造成的. 已知 P-25 TiO<sub>2</sub> 和  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的等电点 pH 分别为 6.25<sup>[3]</sup> 和 2.2<sup>[15]</sup>, 在实验条件下, 即使是在初始 pH = 8.0 的情况下, 随着光催化反应的进行, 反应体系的 pH 值也会降至弱酸性的范围内, 处于 2.2 和 6.25 之间,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 颗粒物所带的电荷恰好相反, 通过电性吸引作用会使得 TiO<sub>2</sub> 和  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 形成密切接触的界面.

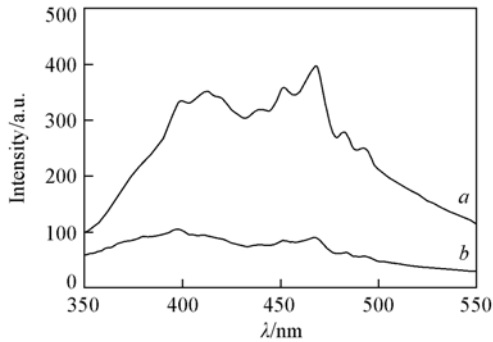


Fig. 4 PL spectra of TiO<sub>2</sub> before (a) and after contamination of the samples (b)  
a. Pure TiO<sub>2</sub>; b. TiO<sub>2</sub>/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub>.

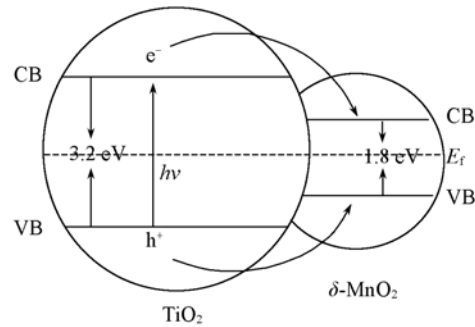


Fig. 5 Relationship of band gap between TiO<sub>2</sub> and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> and the process of charge carrier transfer

根据半导体固体的光致发光机理, 当受到能量高于半导体带隙能的光激发时, PL 峰起源于半导体价带与导带之间的电子跃迁<sup>[13]</sup>. 已知在纳米 TiO<sub>2</sub> 半导体中除去价带和导带构成的能级状态以外, 在价带和导带的带隙之间靠近导带底附近还存在着丰富的束缚状态, 它们是由氧空位、缺陷和表面态等结构性杂质(或称为浅能级杂质)引起的<sup>[13,16]</sup>, 测定 PL 谱时, 在 300 nm 的光激发下, TiO<sub>2</sub> 的价带电子跃迁至导带, 形成光生  $e^-$ - $h^+$  对, 随后部分光生  $e^-$  会到达导带底及紧邻导带底的弱束缚态上, 形成带边自由激子; 部分光生电子会很快被氧空位和缺陷捕获, 形成束缚激子, 由于束缚态比导带底处于更有利的能级位置上, 它们结合光生  $e^-$  的几率很大<sup>[13,14]</sup>. 激子经辐射跃迁回落至价带并经历与  $h^+$  复合的过程便产生发光信号. 文献[13,14]中把短波 415 nm 处的 PL 峰归属于带边自由激子发光, 把长波 465 nm 处的 PL 峰归属于束缚激子发光. 综合文献[15,17]报道的热力学数据, 绘制了  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 及 TiO<sub>2</sub> 的能带关系及电荷迁移示意图(见图 5).

由图 5 可以看出,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的导带底与价带顶处于 TiO<sub>2</sub> 的带隙中, 在能量上有利于 TiO<sub>2</sub> 中的光生电子跃迁至  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的导带, 也有利于 TiO<sub>2</sub> 中的光生  $h^+$  迁移至  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的价带, 可以认为,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 是 TiO<sub>2</sub> 半导体的“深能级杂质”<sup>[16]</sup>, 成为非常有效的光生电子与空穴的复合中心.

根据实验结果推测, TiO<sub>2</sub> 中的光生  $e^-$  向  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的导带的跃迁以及在  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 中  $e^-$  与  $h^+$  的跃迁复合过程都是无光辐射的, 因此, TiO<sub>2</sub> 的 PL 谱强度明显地降低, 受到严重的抑制或失活.

从 UV-Vis DRS 的表征结果容易推知, 受到  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 污染后 TiO<sub>2</sub> 的紫外光利用率降低也会使 PL 峰强度有一定的减弱, 因为紫外光激发产生光生电子的速率会相应降低, 从而导致光催化活性降低.

### 3 结 论

首次研究了在水悬浮液中  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 颗粒物对 P-25 TiO<sub>2</sub> 光催化降解甲基橙活性的影响, 证明在不同 pH 条件下  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 对 TiO<sub>2</sub> 光催化剂都有明显的致毒效应, 共存  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 的浓度越大, 致毒效应越明显. 由于  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 之间的界面接触, 使得 TiO<sub>2</sub> 吸收带边蓝移、紫外光区的吸收强度降低, 光致发光信号(PL)明显减弱. 因此, TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度增大、光利用率降低, 并且  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 是光生电子与空穴的复合中心, 这些都是  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 导致 TiO<sub>2</sub> 光催化剂失活的重要机制.

### 参 考 文 献

- [1] Colón G., Hidalgo M. C., Navío J. A. J. Photoch. Photobio. A[J], 2001, 138(1): 79—85
- [2] YU Xiu-Juan(于秀娟), WANG Yong-Qiang(王永强), LI Chao-Lin(李朝林), et al. J. Environ. Sci. (环境科学学报)[J], 2006,

- 26(3): 433—437
- [ 3 ] Hoffmann M. R. , Martin S. T. , Choi W. , *et al.* . Chem. Rev. [J] , 1995 , **95**(1) : 69—96
- [ 4 ] HOU Tian-Yi(侯天意) , JIANG Yin-Shan(蒋引珊) , LI Fang-Fei(李芳菲) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2006 , **27**(1) : 100—103
- [ 5 ] LI You-Ji(李佑稽) , SONG Zhi-Juan(宋智娟) , LI Zhi-Ping(李志平) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2007 , **28**(9) : 1710—1715
- [ 6 ] Brezová V. , Blažková A. , Borošvá E. , *et al.* . J. Mol. Catal. A-Chem. [J] , 1995 , **98**(2) : 109—116
- [ 7 ] Burns R. A. , Crittenden J. C. , Hand D. W. , *et al.* . J. Envir. Eng. [J] , 2006 , **125**(1) : 77—85
- [ 8 ] Chen C. , Ma W. , Zhao J. . J. Phys. Chem. B [J] , 2002 , **106** : 318—324
- [ 9 ] Parida K. M. , Kanungo S. B. , Sant B. R. . Electrichimica Acta [J] , 1981 , **26** : 435—443
- [ 10 ] Asahi R. , Morikawa T. , Ohwaki T. . Science [J] , 2001 , **293**(13) : 269—271
- [ 11 ] Zhou G. W. , Kang Y. S. , Li T. D. , *et al.* . Sci. China. Ser. B [J] , 2005 , **48**(3) : 210—215
- [ 12 ] Bydoun D. , Amal R. , Low G. K. C. , *et al.* . J. Phys. Chem. B [J] , 2000 , **104**(18) : 4387—4396
- [ 13 ] Jing L. Q. , Qu Yi. C. , Wang B. Q. , *et al.* . Sol. Energ. Mat. Sol. C [J] , 2006 , **90** : 1773—1787
- [ 14 ] Jing L. Q. , Sun X. J. , Xin B. F. . J. Solid State Chem. [J] , 2004 , **177**(10) : 3375—3382
- [ 15 ] Sherman D. M. . Geochim. Cosmochim. Ac. [J] , 2005 , **69**(13) : 3249—3255
- [ 16 ] HUANG Kun(黄昆) , HAN Ru-Qi(韩汝琦) . Solid Physics(固体物理学) [M] , Beijing: Higher Education Press, 1988: 334—338
- [ 17 ] Bessekhoud Y. , Robert D. , Weber J. V. . J. Photoch. Photobio. A [J] , 2004 , **163** : 569—580

## Inhibition Effect of $\delta$ -MnO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Degradation of Methyl Orange

LI Shun-Jun<sup>1</sup> , MA Zi-Chuan<sup>1,2\*</sup> , DING Ke-Qiang<sup>1</sup> , LIU Jing-Ze<sup>2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Material Sciences,

2. College of Life Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

**Abstract** The influences of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> particles on the photocatalytic activity of P-25 TiO<sub>2</sub> were investigated with kinetical method through the photocatalytic degradation of methyl orange. The TiO<sub>2</sub> photocatalyst, before and after being contaminated by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, was characterized with UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and photoluminescence (PL). The dynamics results show the distinct existence of poisoning effect of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> photocatalysis at different initial pH values. The higher the concentration of the  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, the more evident the poisoning effect. The characterizations indicate that the absorption band edge of TiO<sub>2</sub> is blue-shifted and the intensity is decreased, and the intensity of PL signals of TiO<sub>2</sub> is suppressed due to the contact between  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. Therefore, the presence of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> increases the band gap and causes the decrease of UV absorption of TiO<sub>2</sub>, and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> can also act as a recombination centers of photoinduced electron-hole. The effects of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> particles in environment on the stability of TiO<sub>2</sub> photocatalyst were revealed.

**Keywords** TiO<sub>2</sub>;  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>; Deactivation; Photocatalysis; Methyl orange

(Ed. : V, I)