

# 不同紫外光源下 $\text{MnO}_2$ 对 $\text{TiO}_2$ 光催化活性的影响

巩亚敏<sup>1</sup>, 马子川<sup>1,2</sup>, 李顺军<sup>1</sup>, 张 洁<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 3 种紫外光源下  $\text{MnO}_2$  颗粒物对  $\text{TiO}_2$  光催化活性的影响, 使用的光源包括 UV365/28 W, UV302/16 W 和 UV254/25 W, 实验用的  $\text{MnO}_2$  包括  $\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $\beta\text{-MnO}_2$  和  $\delta\text{-MnO}_2$ . 实验结果表明, 当水悬浮液中有  $\text{MnO}_2$  颗粒物存在时, 在 UV365/28W 和 UV302/16W 两种紫外光源下  $\text{TiO}_2$  光催化剂会失活, 而在 UV254/25W 紫外光源下  $\text{TiO}_2$  光催化剂能基本保持稳定.  $\text{TiO}_2$  光催化剂的稳定性与使用的紫外光源的波长有关.

**关键词** 二氧化钛; 二氧化锰; 失活; 光催化

中图分类号 O643.32

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)11-2223-04

采用多相光催化技术处理水中的有机和无机污染物是近年来的研究热点<sup>[1,2]</sup>, 它需要以具有合适禁带宽度和能带电位/能级的半导体为催化剂, 以光子能量大于所用催化剂禁带宽度的光作为激发光源, 即光催化剂和与之相匹配的光源是进行光催化反应的必要条件, 而保持光催化剂的稳定性则是决定其能否实际应用的充分条件之一.

研究发现, 一些溶液中共存的无机离子如  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  等对某些污染物降解过程中  $\text{TiO}_2$  的光催化活性有一定的抑制作用<sup>[3~6]</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  $\text{TiO}_2$  光催化剂中毒<sup>[7]</sup>, 在  $\text{Cr(VI)}$  光催化还原过程中溶液中共存的水杨酸能使  $\text{TiO}_2$  的光催化活性明显受到抑制<sup>[8,9]</sup>. 这说明水中的一些可溶性物质是影响光催化剂稳定性的重要因素之一. 最近, 李顺军等报道<sup>[10~12]</sup>, 当用主波长 365 nm 的紫外光源进行光催化反应时, 水体中的  $\text{MnO}_2$  颗粒物会导致  $\text{TiO}_2$  光催化剂失活, 反映出某些水体颗粒物成分也是影响光催化剂稳定性的重要因素之一. 我们进一步的研究发现, 当用主波长 302 nm 的紫外光源时,  $\text{MnO}_2$  颗粒物同样导致  $\text{TiO}_2$  失活, 而用主波长 254 nm 的紫外光源时,  $\text{TiO}_2$  没有发生失活. 这表明, 光催化剂的稳定性与使用的紫外光源的波长有关, 这方面的研究尚未见报道.

本文利用广泛应用的商品 P-25  $\text{TiO}_2$  为光催化剂, 以一种典型的偶氮染料——甲基橙为目标污染物, 考察了不同紫外光源下几种二氧化锰颗粒物的存在对  $\text{TiO}_2$  光催化活性的影响, 为深入了解影响光催化剂稳定性的条件及发展光催化水处理技术提供了新的实验依据.

## 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  $\text{TiO}_2$ , 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, 平均晶粒直径为 30 nm, BET 比表面积为  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , 等电点 pH 约为 6.25<sup>[10]</sup>; 甲基橙 (MO) 为市售分析纯试剂; 实验用 3 种二氧化锰颗粒物  $\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $\beta\text{-MnO}_2$ ,  $\delta\text{-MnO}_2$  按照

收稿日期: 2008-05-12.

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

文献[13]的方法制备,在110℃下干燥,研磨,过孔径为0.154 mm的筛网后使用; $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 为棒状颗粒(平均直径和长度为25 nm×450 nm), $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 为不规则块状颗粒(平均大小为200 nm), $\delta$ - $\text{MnO}_2$ 为球形颗粒(平均直径为250 nm).调节反应体系pH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圆柱形玻璃容器(内径70 mm,高95 mm),有效体积为250 mL;实验用的紫外激发光源有28 W主波长为365 nm的黑光灯(表示为UV365/28 W,天津瑞森照明有限公司生产)、16W主波长为302 nm紫外线灯管(表示为UV302/16W,北京中瑞达电光源有限公司生产)和25 W主波长为254 nm紫外线灯管(表示为UV254/25W,苏州复辉照明有限公司生产);采用90-3型定时恒温双向磁力搅拌器(上海亚荣生化仪器厂生产)使反应悬浮液均匀;pH测定采用pHS-3B精密pH计(上海精密科学仪器有限公司生产);MO浓度的测定采用722S型分光光度计(上海棱光技术有限公司生产),设定波长为504 nm,测试时pH均调节至3.0以下;光源辐射光谱采用AvaSpec-2048型光纤光谱仪(北京爱万提斯科技有限公司生产)测定.

## 1.2 实验过程

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6.0,然后依次加入准确称量的40 mg P-25  $\text{TiO}_2$ (催化剂质量浓度为400 mg/L)和4 mg  $\text{MnO}_2$ (即水中 $\text{MnO}_2$ 颗粒物的质量浓度为40 mg/L),在对比实验中不加 $\text{MnO}_2$ ,作为判断 $\text{MnO}_2$ 对 $\text{TiO}_2$ 光催化剂稳定性影响作用的参照.在光催化反应前,先在暗态及25℃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质量浓度 $[\rho_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})]$ .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 $\eta(\%)$   $\{\eta = [(\rho_0 - \rho)/\rho_0] \times 100\%$  }随光照时间变化的动力学曲线反映不同紫外光源下 $\text{MnO}_2$ 对P-25  $\text{TiO}_2$ 光催化活性的影响.

## 2 结果与讨论

### 2.1 UV365/28 W, UV302/16 W 和 UV254/25 W 光源下 $\text{MnO}_2$ 对 $\text{TiO}_2$ 光催化活性的影响

图1为用UV365/28 W光源辐照、pH=6.0、3种 $\text{MnO}_2$ 颗粒物的质量浓度都为40 mg/L条件下甲基橙在400 mg/L的P-25  $\text{TiO}_2$ 悬浮液中的降解动力学曲线.由图1可见,在无催化剂的情况下(空白),MO的降解率很低,可以忽略.纯 $\text{TiO}_2$ 作光催化剂时,随光照时间的延长,MO的降解率持续增加,在200 min时MO的降解率为43%.当有 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\delta$ - $\text{MnO}_2$ 颗粒物分别存在时,光照初期MO发生缓慢的降解,一段时间后(约40~80 min)MO浓度不再随时间的增加而变化,即MO的降解动力学曲线出现“拖尾现象”,最终降解率明显降低.这表明,在UV365/28W光源辐照下3种 $\text{MnO}_2$ 颗粒物均导致 $\text{TiO}_2$ 光催化剂失活.按动力学曲线出现“拖尾”的时间先后和最终降解率的高低排列,3种 $\text{MnO}_2$ 的影响程度大小次序为 $\alpha$ - $\text{MnO}_2 \approx \delta$ - $\text{MnO}_2 > \beta$ - $\text{MnO}_2$ .这种现象与用70 W主波长为365 nm的紫外高压汞灯(表示为UV365/70 W)作激发光源时出现的现象是类似的<sup>[10]</sup>,只是在UV365/70 W下3种 $\text{MnO}_2$ 的影响程度大小次序为 $\delta$ - $\text{MnO}_2 > \alpha$ - $\text{MnO}_2 > \beta$ - $\text{MnO}_2$ .

用UV302/16 W光源辐照时得到的实验结果见图2.由图2可以看出,与纯 $\text{TiO}_2$ 作光催化剂时相比,当有 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\delta$ - $\text{MnO}_2$ 颗粒物分别存在时,MO的光催化降解动力学曲线也出现“拖尾现象”.3种 $\text{MnO}_2$ 的影响程度大小次序与在UV365/28 W光源下的情况一致.结果表明,在UV302/16 W

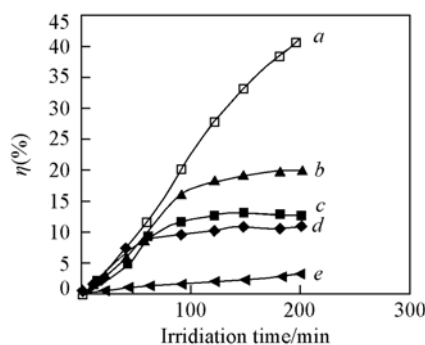
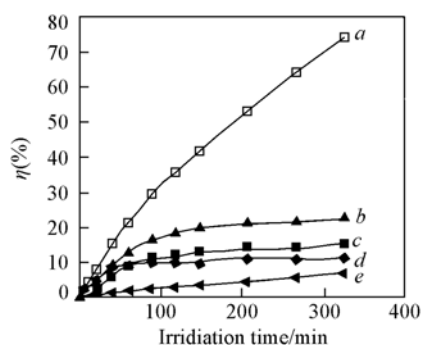


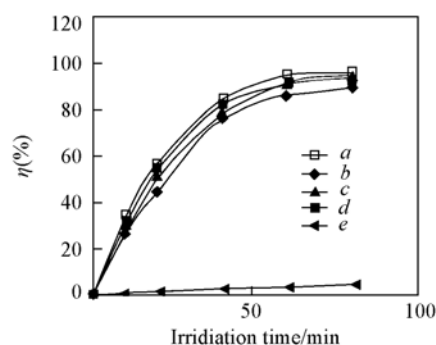
Fig. 1 Influence of  $\text{MnO}_2$  on the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  with UV365/28 W light  
a.  $\text{TiO}_2$ ; b.  $\text{TiO}_2/\beta\text{-MnO}_2$ ; c.  $\text{TiO}_2/\delta\text{-MnO}_2$ ;  
d.  $\text{TiO}_2/\alpha\text{-MnO}_2$ ; e. blank.

光源下 3 种  $\text{MnO}_2$  颗粒物同样导致  $\text{TiO}_2$  光催化剂失活, 并且 3 种  $\text{MnO}_2$  的影响程度大小次序与在 UV365/28 W 光源下的情况一致.



**Fig. 2** Influence of  $\text{MnO}_2$  on the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  with UV302/16 W light

a.  $\text{TiO}_2$ ; b.  $\text{TiO}_2/\beta\text{-MnO}_2$ ; c.  $\text{TiO}_2/\delta\text{-MnO}_2$ ;  
d.  $\text{TiO}_2/\alpha\text{-MnO}_2$ ; e. blank.



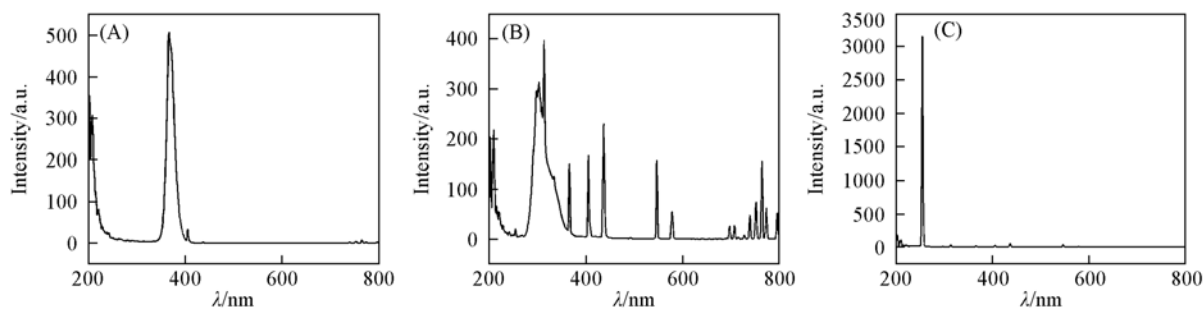
**Fig. 3** Influence of  $\text{MnO}_2$  on the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  with UV254/25 W light

a.  $\text{TiO}_2$ ; b.  $\text{TiO}_2/\alpha\text{-MnO}_2$ ; c.  $\text{TiO}_2/\beta\text{-MnO}_2$ ;  
d.  $\text{TiO}_2/\delta\text{-MnO}_2$ ; e. blank.

当用波长更短的 UV254/25 W 光源进行实验时, 得到的结果如图 3 所示. 由图 3 可见, 与纯  $\text{TiO}_2$  作光催化剂时相比, 当有  $\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $\beta\text{-MnO}_2$ ,  $\delta\text{-MnO}_2$  颗粒物分别存在时, MO 的降解动力学曲线略有降低, 仅有弱的抑制效应,  $\text{MnO}_2$  晶型的影响程度大小次序与在 UV365/28 W 和 UV302/16 W 光源下的情况相似, 但在该光源下随反应时间的延长 MO 都能完全降解. 这证明, 在 UV254/25 W 光源辐照下  $\text{MnO}_2$  颗粒物不会导致  $\text{TiO}_2$  失活,  $\text{TiO}_2$  光催化剂能基本保持稳定.

## 2.2 光源的辐射光谱

图 4(A~C) 分别为 UV365/28 W, UV302/16 W 和 UV254/25 W 3 种光源的辐射光谱图. 由图 4 可见, UV365/28 W 光源在 350~400 nm 范围内有 1 个谱峰, 在 365 nm 处最强; UV302/16 W 光源在 280~370 nm 范围内有 1 个宽的“双尖”谱峰, 峰值波长为 302 和 308 nm, 并且在 367, 403, 437, 548 和 582 nm 等处有若干个较强的尖峰; UV254/25 W 光源只在 254 nm 处有一个窄的强峰. 辐射光谱的测定结果说明, 3 种光源的主波长与标注的波长基本一致, 并且是波长最短的光.



**Fig. 4** Spectral radiant distribution of different sources

(A) UV365/28 W; (B) UV302/16 W; (C) UV254/25 W

P-25  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度为 3.2 eV, 它受吸收波长小于 387 nm 的紫外光照射时可产生光生电子-空穴对, 进而引发光催化降解污染物的反应<sup>[8,9]</sup>. 当水中没有  $\text{MnO}_2$  颗粒物存在时, 在 3 种紫外光源下  $\text{TiO}_2$  都表现出了光催化活性 (见图 1~图 3), 这与文献[14~16]报道的结果一致. 但综合前面的实验结果可以看出, 当水体中有  $\text{MnO}_2$  颗粒物存在时, 在中波(302 nm)和长波(365 nm)紫外光源下  $\text{TiO}_2$  光催化剂会失活, 而在短波(254 nm)紫外光源下  $\text{TiO}_2$  光催化剂则基本保持稳定. 这说明,  $\text{TiO}_2$  光催化剂的稳定性与使用的紫外光源的波长有关, 这是一个新现象. 李顺军等<sup>[10]</sup>的实验结果证明,  $\text{TiO}_2$  与  $\text{MnO}_2$  作用后使自身的禁带宽度增大、光利用率降低, 并把  $\text{MnO}_2$  致  $\text{TiO}_2$  失活的主要原因归结为促进光生电子-空穴对的复合. 从文献[10]给出的紫外-可见漫反射光谱可知, 对受到  $\text{MnO}_2$  污染的  $\text{TiO}_2$ , UV365/28 W, UV302/16 W 和 UV254/25 W 3 种光源都能激发产生电子-空穴对, 因此推测, 这种现象的原因可

能是光致电子-空穴对在  $\text{TiO}_2$  颗粒表面的迁移与复合行为不同。

综上所述,当水悬浮液中有二氧化锰颗粒物存在时,在长波(365 nm)和中波(302 nm)紫外光源下  $\text{TiO}_2$  光催化剂会失活,而在短波(254 nm)紫外光源下  $\text{TiO}_2$  光催化剂能基本保持稳定,  $\text{TiO}_2$  光催化剂的稳定性与使用的紫外光源的波长有关。

### 参 考 文 献

- [1] Huang G., Zhu Y.. *Mat. Sci. Eng. B-Solid.* [J], 2007, **139**(2/3): 201—208
- [2] LI Fang-Bai(李芳柏), GU Guo-Bang(古国榜), LI Xin-Jun(李新军). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报)[J], 2001, **17**(1): 37—42
- [3] Brezová V., Blažková A., Borošvú E., *et al.*. *J. Mol. Catal. A-Chem.* [J], 1995, **98**(2): 109—116
- [4] Burns R. A., Crittenden J. C., Hand D. W., *et al.*. *J. Envir. Eng.* [J], 2006, **125**(1): 77—85
- [5] TANG Yu-Chao(唐玉朝), HU Chun(胡春), WANG Yi-Zhong(王怡中). *J. Environ. Sci.* (环境科学学报)[J], 2003, **23**(4): 503—507
- [6] Chen C., Ma W., Zhao J.. *J. Phys. Chem. B*[J], 2002, **106**: 318—324
- [7] 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
- [8] Colón G., Hidalgo M. C., Navío J. A.. *J. Photoch. Photobio. A*[J], 2001, **138**(1): 79—85
- [9] Colón G., Hidalgo M. C., Navío J. A.. *Langmuir*[J], 2001, **17**(22): 7174—7177
- [10] LI Shun-Jun(李顺军), MA Zi-Chuan(马子川), WANG Lin(王琳), *et al.*. *Sci. China, Ser. B.* (中国科学, B辑)[J], 2007, **37**(5): 483—488
- [11] LI Shun-Jun(李顺军), MA Zi-Chuan(马子川), DING Ke-Qiang(丁克强), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(12): 2338—2342
- [12] Li S. J., Ma Z. C., Zhang J., *et al.*. *Catal. Commun.* [J], 2008, **9**(6): 1482—1486
- [13] Parida K. M., Kanungo S. B., Sant B. R.. *Electrochimica Acta*[J], 1981, **26**: 435—443
- [14] Lu C. S., der Mai F., Wu C. W., *et al.*. *Dyes Pigments*[J], 2008, **76**(3): 706—713
- [15] Stapleton D. R., Mantzavinos D.. *J. Hazard. Mater.* [J], 2007, **146**(3): 640—645
- [16] Kim J. K., Choi K., Cho I. H., *et al.*. *J. Hazard. Mater.* [J], 2007, **148**(1/2): 281—286

## Influence of $\text{MnO}_2$ on the Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2$ Under Different UV Sources

GONG Ya-Min<sup>1</sup>, MA Zi-Chuan<sup>1,2\*</sup>, LI Shun-Jun<sup>1</sup>, ZHANG Jie<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  $\text{MnO}_2$  particles on the photocatalytic activity of Degussa P-25  $\text{TiO}_2$  were investigated with kinetical method under three kinds of UV sources, which are UV365/28 W, UV302/16 W and UV254/25 W.  $\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $\beta\text{-MnO}_2$  and  $\delta\text{-MnO}_2$  were introduced in the experiment. The results show that  $\text{TiO}_2$  photocatalyst deactivates due to the presence of  $\text{MnO}_2$  particles under UV365/28 W and UV302/16 W, while the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  basically keeps stable photocatalysis activity under UV254/25 W. In conclusion, the stability of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst is significantly related to the wavelength of UV sources.

**Keywords**  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{MnO}_2$ ; Deactivation; Photocatalysis

(Ed.: V, I)