

Preparation of $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ and Photodegradation of Toxic Organic Pollutants

Junzi Liu, Xiangping Huang, Changyuan Zhang, Yanfen Fang, Ruiping Li, Yingping Huang *

Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, China Three Gorges

University, YiChang HuBei, China

Email: huangyp@ctgu.edu.cn

Abstract: The $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ composite material was synthesized by the hydrothermal method. The structure and photochemical properties of $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and UV-vis absorption spectra technique. The photocatalytic activity of $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ was studied using photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) and 2,4-dichlorophenol (DCP) under visible light ($\lambda \geq 420\text{nm}$) as the probe reactions. In the process of composite material preparation, complex quantity of MnO_2 and solvent composition were investigated. The results showed that the composite nano-particle photo-catalyst was composed of TiO_2 nano-rods with tetragonal lattice structure and $\gamma\text{-MnO}_2$. Complex quantity of MnO_2 and solvent composition had a significant influence on the photo-catalytic activity of $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$. Under the visible light irradiation, $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ had higher photo-catalytic activity than pure TiO_2 in the degradation and mineralization of RhB and DCP. Meanwhile, hydrogen peroxide (H_2O_2) and hydrogen radicals ($\bullet\text{OH}$) were detected using the methods of Horseradish peroxidase (POD) and benzoic acid spectro-fluorescence analysis, respectively. The results indicated that photo-catalytic degradation of $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ composite photo-catalyst mainly referred to $\bullet\text{OH}$ mechanism.

Key words: $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$; photo-catalyst; toxic organic pollutants

纳米棒 $\text{TiO}_2@\gamma\text{-MnO}_2$ 制备及光催化降解有毒有机污染物

刘君子, 黄祥平, 张昌远, 方艳芬, 李瑞萍, 黄应平*

三峡库区生态环境教育部工程研究中心, 三峡大学, 宜昌 湖北, 中国, 443002

E-mail: huangyp@ctgu.edu.cn

摘 要: 采用溶剂热法制备了纳米复合光催化剂 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$, 运用 XRD、TEM 和反射紫外对其结构及光化学特性进行了初步表征。以可见光 ($\lambda \geq 420\text{ nm}$) 照射光催化降解罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 和 2,4-二氯苯酚 (2,4-Dichlorophenol, DCP) 为探针反应, 研究了 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 复合光催化剂的光催化性能, 探讨了 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 复合光催化剂制备过程中, MnO_2 复合量、溶剂组成对其催化性能的影响。结果表明, $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 复合粉末光催化剂由四方晶系 TiO_2 纳米棒和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 组成。 MnO_2 复合量、溶剂组成对 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 催化性能有很大的影响。在可见光照射条件下, $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 对 RhB 和 DCP 光催化降解和矿化均高于单纯 TiO_2 。同时, 采用辣根过氧化物酶 (POD) 分光光度法和苯甲酸荧光光度法分别测定了在降解过程中 H_2O_2 和羟基自由基 ($\bullet\text{OH}$) 的产生, 表明 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 光催化机理涉及到 $\bullet\text{OH}$ 历程。

关键词: $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$; 光催化; 有毒有机污染物

1 引言

由于 TiO_2 具有氧化活性高、对人体无毒害等优点,

在光催化化学领域, 有关 TiO_2 的理论和应用研究十分广泛^[1]。但由于 TiO_2 禁带能隙宽, 太阳光谱中仅 3%~4% 的紫外光才能使 TiO_2 激发产生催化活性, 形成光生电子与空穴的分离, 而导致 TiO_2 对太阳光的利用率不高,

基金项目: 国家自然科学基金 (No:20877048) 及湖北省高校优秀中青年创新团队计划 (T200703)、湖北省自然科学基金创新群体项目 (No:2009CDA020) 资助。

使其实际应用受到了一定的限制^[2]。

利用半导体复合可以有效提高可见光激发 TiO_2 的光催化性能^[3], 目前主要利用 TiO_2 与其他半导体进行二元复合来改善其光催化特性^[4]。Y. Bessekhouad 等^[5]发现 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 和 CdS/TiO_2 的可见光催化性能有所提高; Ying Wang 等^[6]通过改进溶胶-凝胶法制备 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 复合材料, 其对染料呈现良好的吸附性, 在可见光照射下表征其光催化活性可以降解亚甲基蓝。不同晶型复合组成的光催化剂对催化活性具有很大的影响^[7], 本文通过水热法制备纳米棒 TiO_2 与具有晶型的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 复合制备了光催化试剂 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-MnO}_2$, 所制备的复合物在可见光下不仅对有机染料罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 具有良好的光催化降解特性, 而且对无色小分子有机污染物 2,4-二氯苯酚 (2,4-Dichlorophenol, DCP) 可很好的降解, 过程涉及羟基自由基过程。

2 实验部分

2.1 主要试剂和仪器

辣根过氧化物酶(Horseradish Peroxidase, POD): 配置质量分数为 0.1%水溶液于避光处低温($<5^\circ\text{C}$)保存; DPD(N, N-diethyl-p-Phenylenediamine): 质量分数为 0.1%的水溶液。

D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国); JEM-2010 透射电子显微镜(TEM)(美国 JEOL); F-4500 荧光仪(日本, 日立); TOC 分析仪(N/C2100, 德国耶拿)。

2.2 催化剂的制备

$\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 的制备[8]: 将 4 mL TiCl_3 、24 mg KMnO_4 、60 mL 去离子水和 20 mL 无水乙醇充分混合, 超声振荡 15 min 后转入聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中, 于 180°C 保温 18 h, 然后取出过滤 80°C 烘干。

2.3 催化剂的表征

所制备的 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 、 TiO_2 及 MnO_2 分别用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国), JEM-2010 透射电子显微镜(美国, JEOL), UV3010 紫外-可见分光光度计(日本, 日立)表征其晶型、大小、形貌及紫外可见反射吸收特性。

2.4 光催化降解实验

在 70 mL 圆柱形硬质石英瓶中, 加入约 1.0 mL $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ RhB 定容到 50 mL, 然后加入 32 mg 催化

剂, 用高氯酸调节 pH, 均匀混合后将其转入反应器中计时进行反应, 暗反应 30 min 后, 开始引入可见光照射 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) 间隔一定时间取样进行测定。

3 结果分析

3.1 催化剂表征

3.1.1 XRD 晶相及晶粒尺寸分析

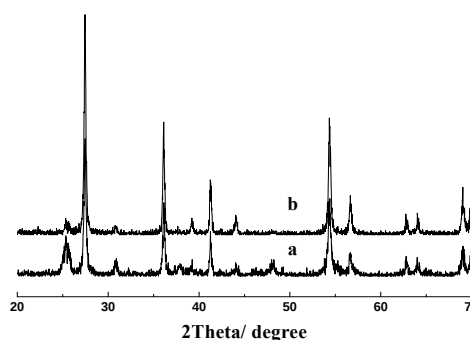


Figure 1. XRD pattern of photocatalysts(TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$)

图 1. 光催化剂(TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$)的 XRD 图

a: TiO_2 ; b: $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$

图 1 为制备的纳米 TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 的 X 衍射图谱。结果表明该复合物由金红石 TiO_2 纳米棒和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 组成。根据计算 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 粉体中 TiO_2 和 MnO_2 晶粒分别约为 35.2 nm, 8.4 nm。

3.1.2 TiO_2 纳米棒和 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 的透射电镜

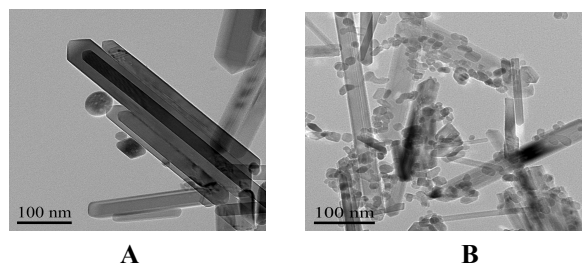


Figure 2. TEM images of photocatalysts (TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$)

图 2. 光催化剂(TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$)TEM 图

A: TiO_2 纳米棒; B: $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$

图 2 为制备 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 的 TEM 图。从图可见, 制得的纳米 TiO_2 (图 A) 呈均匀的棒状结构, 其直径约为 35 nm, 棒的端部呈三角形。除了棒状结构外, 在样品中还存在有纳米颗粒, 其粒径在 5 nm 左右; 制备的 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ (图 B), MnO_2 颗粒比较均匀地分散

在棒状 TiO_2 表面, 根据比例尺寸, 颗粒大小约为几个纳米, 此结果与 XRD 表征分析结果相符。

3.1.3 TiO_2 纳米棒和 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 紫外-可见反射吸收光谱

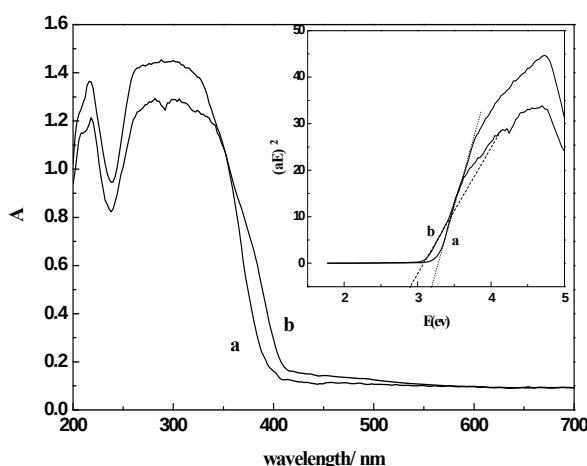


Figure 3. UV-vis absorption spectra and band-gap estimate of the TiO_2 and $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$

图 3. TiO_2 和 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 粉末的紫外可见反射光谱及其估算能隙
a: TiO_2 ; b: $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$

图 3 为 TiO_2 和 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 的紫外可见反射光谱及其估算能隙。发现催化剂 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 对 400 nm-500 nm 区域的可见光有不同程度的吸收, 表明 MnO_2 的复合导致 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 吸收波长阈值的移动, 通过将 Kubelka-Munk 函数 $F(R)$ 与光子能量乘积的平方根对入射光子能量 $h\nu$ 作图, 然后将图中直线部分外推至 $F(R)=0$ 处, 分别确定两种催化剂的禁带宽度(E_g), 结果见插图。经作图计算 TiO_2 、 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 的 E_g 分别约为 3.02 eV、2.90 eV, 在可见光($\lambda \geq 420$ nm)照射条件下, 小于 2.90 eV 的禁带宽度就可以被可见光激发, 所制备的 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 可被可见光激发呈现光催化特性。

3.2 不同光催化体系对 RhB 降解的影响

研究在可见光和暗反应条件下, TiO_2 、 MnO_2 和 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 对 RhB 光催化降解特性(图 4)。vis/ TiO_2 /RhB(曲线 d)、vis/ MnO_2 /RhB(曲线 e)、vis/ $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ /RhB(曲线 f)三种体系在可见光光照条件下反应动力学曲线基本符合一级反应动力学特征, 计算反应动力学常数分别为 $k_{\text{TiO}_2}=7.1 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$; $k_{\text{MnO}_2}=9.7 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$; $k_{\text{TiO}_2@\text{MnO}_2}=5.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; 在暗反应条件下, TiO_2 /RhB(曲线 a)、 MnO_2 /RhB(曲线 b)、

$\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ /RhB(曲线 c)体系, 对 RhB 几乎不发生降解。

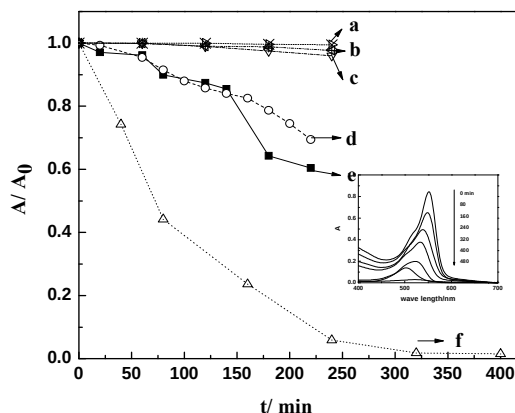


Figure 4. Photodegradation of RhB under different conditions and the UV-vis spectra

图 4. 不同条件 RhB 的降解和光催化降解 RhB 吸收光谱变化

a: dark+ TiO_2 + RhB; b: dark+ MnO_2 + RhB; c: dark+ $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ + RhB; d: vis+ TiO_2 + RhB; e: vis+ MnO_2 + RhB; f: vis+ $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ + RhB RhB= $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; Cata.=0.24 g/L; pH=7.0

实验结果表明, 在可见光下, pH 7.0 条件下 MnO_2 的引入大大提高了纳米棒 TiO_2 在可见光下的活性, 同时纳米棒 TiO_2 也促进了 MnO_2 光催化活性的提高。

3.3 MnO_2 复合量对 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 光催化活性的影响

随着 MnO_2 复合量的增加, RhB 的褪色效果逐渐明显, 当增到复合 MnO_2 摩尔百分数为 85.4%, 褪色最完全, 可达 99.0%, 继续增加 MnO_2 的复合量, 脱色率逐渐降低。实验选择复合 MnO_2 摩尔百分数为 85.4% 制得的催化剂。

3.4 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 制备介质组成对其光催化活性的影响

采用水热法在乙醇介质条件下制备 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 光催化剂, 研究介质组成中无水乙醇用量对 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 光催化活性的影响。可知, 当 $V_{\text{无水乙醇}}: V_{\text{溶剂}}=1: 4$ 时, $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 对 RhB 的降解较完全, 可达到 99.0%。所以实验选择 $V_{\text{无水乙醇}}: V_{\text{溶剂}}=1: 4$ 探讨复合光催化剂 $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 的光催化活性。

3.5 RhB 光催化降解中间氧化物种的测定

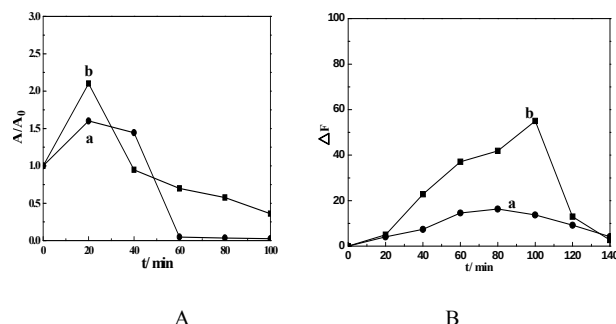


Figure 5. Tracking measurement of H_2O_2 and $\cdot OH$ concentration during the degradation of RhB

图 5. RhB 降解过程中的 H_2O_2 (A) 和 $\cdot OH$ 跟踪测定 (B)

a: TiO_2 ; b: $TiO_2@MnO_2$ [RhB]= 1.0×10^{-5} mol/L; Cata.=0.6 g/L; pH=7.0

图 5 为染料 RhB 降解过程中的 H_2O_2 (图 5A)和 $\cdot OH$ (图 5B)跟踪测定。采用 POD 法测定反应过程中产生 H_2O_2 的浓度, 用荧光光度法测定强氧化物种 $\cdot OH$, 发现在 vis/ $TiO_2@MnO_2$ 体系中, $TiO_2@MnO_2$ 较单纯 TiO_2 产生 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 的速度快且相对量大。进一步证明了纳米复合 $TiO_2@MnO_2$ 是一种性能更好的光催化剂。

3.6 RhB 和 2,4-DCP 的深度矿化

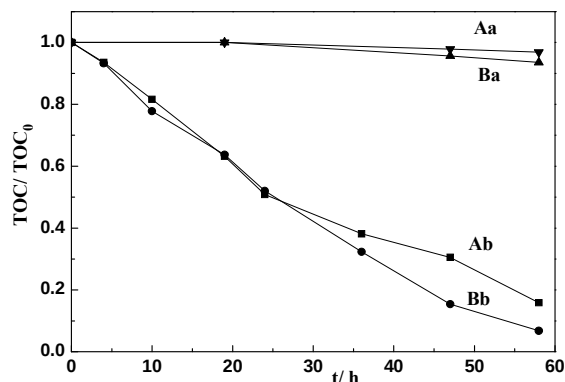


Figure 6. The TOC removal of RhB and 2,4-DCP

图 6. RhB 和 2,4-DCP 的矿化

[RhB]= 3.0×10^{-5} mol/L; [2,4-DCP]= 5.0×10^{-4} mol/L; Cata.=1.2 g/L; pH=7.0 A: 2,4-DCP; B: RhB; a: TiO_2 ; b: $TiO_2@MnO_2$

研究在可见光照射下, 两种催化剂(TiO_2 、 $TiO_2@MnO_2$)对 RhB 和 2,4-DCP 矿化程度, 见图 6。实验发现, TOC 随着光照时间的增加而减小: 58 h 内 $TiO_2@MnO_2$ 对 RhB 去除率为 93.2%(图 6 曲线 Bb), 对 2,4-DCP 矿化率达到 84.1%(图 6 曲线 Ab), 而相同条件下制备的 TiO_2 对 RhB 和 2,4-DCP 的去除分别只达到 3.1%和 6.4%。说明复合纳米 $TiO_2@MnO_2$ 体系在可见光照射下能矿化染料 RhB 和无色小分子 2,4-DCP, 通过实验表明可见光激发 $TiO_2@MnO_2$ 发生光催化反应活化分子氧而降解有毒有机污染物。

References (参考文献)

- [1] Miao L, Ina Y, Tanemura S, et al. Fabrication photochromic study of titanate nanotubes loaded with silver nano-particles [J]. *Surf Sci*, 2007, 601, P2792-2799.
- [2] Hu F, Ding F, Shen P K, et al. Pd electrocatalyst supported on carbonized TiO_2 nanotube for ethanol oxidation [J]. *J Power Sources*, 2006, 163, P 319-415.
- [3] Shanmugam S, Gabashvili A, Jacob D S, et al. Synthesis and characterization of TiO_2 at core - shell composite nanoparticles and evaluation of their photocatalytic activities[J]. *Chem. Mater.*, 2006, 18, P2275 - 2282.
- [4] Jung H S, Lee J K, Nastasi M, et al. Enhancing photocatalytic activity by using TiO_2 -MgO core - shell - structured nanoparticles[J]. *App l. Phys. Lett.*, 2006, 88, P1-3.
- [5] Bessekhouad, Y., Robert, D., Weber, J. V. Bi_2S_3/TiO_2 and CdS/TiO_2 heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 2004, 163(3), P569-580.
- [6] Xue M, Huang L, Wang J Q, Wang Y, Ling G, Zhu J H, Zou Z G. The direct synthesis of mesoporous structured MnO_2/TiO_2 nanocomposite: a novel visible-light active photocatalyst with large pore size[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(18), P1-8.
- [7] Li Yingpin, Zhou Xiaoquan, Zhou Huijing, Shen Zhurui, Chen Tiehong. Hydrothermal Preparation of Nanostructured MnO_2 and Morphological and Crystalline Evolution[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2007, 28(7), P1223-1226(Ch).
李英品, 周晓荃, 周慧静, 沈铸睿, 陈铁红. 纳米结构 MnO_2 的水热合成、晶型及形貌演化[J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(7). P1223-1226.
- [8] Huang Xiangping, Wang Zhao, Zhang Changyuan, Mao Feng, Wei Huili. Synthesis, Growth Mechanism and Photocatalytic Activities of Microspheres Self-assembled by Titania Nanorods[J]. *Journal of Material s Science and Engineering*, 2009, 27(5), P709-712(Ch).
黄祥平, 王昭, 张昌远, 毛峰, 魏慧丽. 二氧化钛纳米棒自组装微米球的制备、性能及其生长机理[J]. *材料科学与工程学报*, 2009, 27(5). P709-712.