

DOI:10.11918/201907121

沸石负载 Mn,N 共掺杂 TiO₂ 及光催化性能

李 涛^{1,2}, 邱一武³, 秦 伟³, 吴晓宏¹

(1. 哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 哈尔滨 150001; 2. 北京卫星环境工程研究所 可靠性与环境工程技术重点实验室, 北京 100094; 3. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 为提高传统 TiO₂ 光催化剂的可见光催化活性, 本文采用溶胶-凝胶法合成了 Mn,N 共掺杂 TiO₂ 光催化剂, 改善了传统 TiO₂ 光生载流子易复合的问题; 进一步采用沸石作为载体对改性后的 TiO₂ 样品进行负载, 解决了传统光催化剂存在的难分离回收问题, 以达到光催化剂可重复使用的目的. 借助 X-射线衍射仪、扫描电子显微镜、紫外分光光度计、傅立叶变换红外光谱仪等测试手段对 Mn,N 共掺杂 TiO₂ 光催化剂的结构、元素组成、微观形貌和光催化降解性能进行系统分析与研究. 研究结果表明, 沸石负载 Mn,N 共掺杂 TiO₂ 的样品较未改性的 TiO₂ 样品具有更高的光催化降解活性, 在可见光照射下, 在最优掺杂条件下获得的 TiO₂ 光催化剂在 60 min 内对孔雀石绿的降解率可达到 97%, 这主要归因于锰离子掺杂能够对 TiO₂ 光生载流子的复合产生抑制作用, 促进光生电荷分离, 与此同时氮元素掺杂可有效拓宽 TiO₂ 半导体光催化剂光响应范围. 此外, 经过 5 次循环使用后, 对孔雀石绿的降解率没有较大程度的减弱, 依然能够维持在 88% 以上, 表明沸石负载 Mn,N 共掺杂 TiO₂ 的样品具有较好的光催化循环稳定性.

关键词: TiO₂; 光催化; 沸石; 掺杂; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2020)05-0009-08

Preparation of zeolite loaded with Mn, N co-doped TiO₂ and its photocatalysis properties

LI Tao^{1,2}, QIU Yiwu³, QIN Wei³, WU Xiaohong¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Science and Technology on Reliability and Environmental Engineering Laboratory, Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100094, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In order to improve the visible light catalytic activity of traditional TiO₂ photocatalyst, Mn, N co-doped TiO₂ photocatalyst was synthesized by sol-gel method, which improved the problem of easy recombination of photogenerated carriers. Further, zeolite was used as a carrier to solve the problem of difficult separation and recovery of the conventional photocatalyst, achieving the purpose of reusable. The crystal phase structure, element composition, microtopography, and photocatalytic activity of TiO₂ photocatalyst were characterized by XRD, SEM, UV-vis, and FTIR. Results show that Mn, N co-doped TiO₂/zeolite composites had higher activity than pristine TiO₂. The degradation rate of malachite green in the TiO₂ photocatalyst obtained under optimal doping conditions could reach 97% within 60 min in visible light, which was because the manganese ion doping could inhibit the recombination of TiO₂ photogenerated carriers and promote charge separation. Meanwhile, nitrogen doping could effectively broaden the photoresponse range of TiO₂. Moreover, after five usage cycles of Mn, N co-doped TiO₂/zeolite composites, the degradation rate of malachite green was not greatly reduced, maintaining above 88%, which indicates that the Mn, N co-doped TiO₂/zeolite composites have good photocatalytic cycle stability.

Keywords: TiO₂; photocatalysis; zeolite; doping; sol-gel method

光催化技术是高效环保的污染治理手段之一, 即通过光催化剂吸收太阳能并将其转化为化学能来实现有机污染物的降解, 这种途径效率高且不引起

二次污染, 是环境治理的新方向^[1]. 在所有的光催化剂中, TiO₂ 材料具有合成过程简单、价格低廉、无二次污染、无毒无害等优点, 是应用最广泛的半导体材料, 是当前国际热门的研究领域^[2].

自 1972 年 Fujishima 和 Honda^[3] 第一次使用 TiO₂ 电极成功地进行光解水以后, 人们在 TiO₂ 材料的合成工艺和光催化性能等研究方面取得了显著的收获^[4-5]. 但以前研究多集中在悬浮相半导体光催

收稿日期: 2019-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(51671074)

作者简介: 李 涛(1981—), 男, 副研究员;

吴晓宏(1977—), 女, 教授, 博士生导师

通信作者: 吴晓宏, wuxiaohong@hit.edu.cn

化氧化方式,存在容易失效,发生团聚以及难回收、循环使用率低等缺陷,限制了其实际使用范围^[6],而且 TiO_2 吸附能力较差,光催化效率又易受到晶体结构、尺寸大小、比表面积的影响. 因此,对 TiO_2 进行负载化处理,增大比表面积是增强光催化性能以及可回收利用的有效方式之一^[7-9]. 目前国内外应用的载体主要有碳材料、活性氧化铝和沸石等^[10-11]. 其中,沸石具有较大的比表面积、不规整的内表面布局,高的化学稳定性、粒子交换性能以及可以提供独特的纳米级反应场等诸多特点,广泛应用于 TiO_2 光催化剂载体. 沸石负载可以使液相体系中低剂量有机底物富集在催化剂表面集中催化,进而提高有机污染物的降解速率,是比较理想的催化性载体,得到了广泛研究^[12-13].

此外, TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV,对可见光的利用率较低,极大束缚了它的光催化性能. 光生载流子在 TiO_2 晶格内产生的同时,会在其内部和表面复合,降低了其光催化效率,因此,需对其进行改性^[13-14],提高其光催化活性. 目前,用于 TiO_2 可见光催化改性的方法主要包括非金属掺杂、金属掺杂、金属与非金属共掺杂等^[15-17]. 但单一元素改性会在 TiO_2 内部产生光生电子-空穴的复合中心,降低光催化效率^[15],且稳定性不高,具有一定的局限性. 非金属与金属元素对 TiO_2 进行共掺杂,可利用金属和非金属掺杂对 TiO_2 光吸收或光催化性能的协同增强效应,既能减少电子-空穴复合中心的产生,又能有效地提高光生电子-空穴的迁移能力,是进一步提高 TiO_2 的光催化效率的有效方式,近年来逐渐成为 TiO_2 光催化领域的研究热点^[18-19].

因此,本文采用溶胶-凝胶法制备 Mn, N 共掺杂 TiO_2 光催化剂,然后采用沸石进行负载,以孔雀石绿(MG)为试验对象,研究了 Mn, N 共掺杂对光催化性能的影响,并初步分析了共掺杂对光催化性能的影响机制.

1 实验

1.1 试验试剂与仪器

沸石, 5A, 湖州新奥利吸附材料有限公司;孔雀石绿, 99.99%, 沈阳化学试剂厂;钛酸四丁酯, 99%, 阿拉丁化学试剂有限公司;冰醋酸, 分析, 阿拉丁化学试剂有限公司;四水硝酸锰, 分析, 阿拉丁化学试剂有限公司.

TF55035KC-1 管式炉, UV-550 紫外分光光度计, Nicolet is5700 傅立叶变换红外光谱仪, Rigaku D X-射线衍射仪, Merlin Compact 扫描电子显微镜.

1.2 TiO_2 、Mn 掺杂 TiO_2 、N 掺杂 TiO_2 和 Mn, N 共掺杂 TiO_2 光催化剂的制备

1) TiO_2 、Mn 掺杂 TiO_2 、N 掺杂 TiO_2 和 Mn, N 共掺杂 TiO_2 溶胶的制备

配制体积比为 2: 8: 35 的冰乙酸的水-乙醇溶液,按 Mn/Ti 的摩尔百分比为 0.5%,加入四水硝酸锰;按 N/Ti 的摩尔百分比为 10%,加入尿素,磁力搅拌后加入硝酸调节 pH 至 2.5 以下,形成混合溶液,随后将体积比为 2: 7 的钛酸四丁酯乙醇溶液缓慢加入到上述混合溶液中,并持续搅拌,使发生水解反应形成 Mn, N 共掺杂 TiO_2 溶胶.

其中对于 TiO_2 溶胶的制备过程中,不需要加入四水硝酸锰和尿素;对于 Mn 掺杂 TiO_2 溶胶的制备,不需要加入尿素;对于 N 掺杂 TiO_2 溶胶的制备,不需要加入四水硝酸锰.

2) TiO_2 、Mn 掺杂 TiO_2 、N 掺杂 TiO_2 和 Mn, N 共掺杂 TiO_2 凝胶的制备

将 TiO_2 、Mn 掺杂 TiO_2 、N 掺杂 TiO_2 和 Mn 和 N 共掺杂 TiO_2 溶胶静置陈化 12 h 后,得到 TiO_2 、Mn 掺杂 TiO_2 、N 掺杂 TiO_2 和 Mn, N 共掺杂 TiO_2 凝胶.

3) TiO_2 、Mn 掺杂 TiO_2 、N 掺杂 TiO_2 和 Mn, N 共掺杂 TiO_2 光催化剂的制备

制备的凝胶经过 80 °C 干燥 12 h,研磨成粉后置于程序升温管式炉内,并在 500 °C 空气气氛下煅烧 4 h,升温速率为 2 °C/min,得到 TiO_2 、Mn 掺杂 TiO_2 、N 掺杂 TiO_2 和 Mn, N 共掺杂 TiO_2 光催化剂.

1.3 沸石负载 TiO_2 和沸石负载 Mn, N 共掺杂 TiO_2 光催化剂的制备

1) 沸石负载 TiO_2 和 Mn, N 共掺杂 TiO_2 凝胶的制备

将干燥过的一定质量的沸石分别加入到所制备的 TiO_2 和 Mn, N 共掺杂 TiO_2 溶胶中,磁力搅拌直到形成均匀的溶胶,陈化 12 h,形成稳定的沸石负载 TiO_2 和沸石负载 Mn, N 共掺杂 TiO_2 凝胶.

2) 沸石负载 TiO_2 和沸石负载 Mn, N 共掺杂 TiO_2 光催化剂的制备

将制备的凝胶经过 80 °C 干燥 12 h,研磨成粉后置于程序升温管式炉内,并在 500 °C 下空气煅烧 4 h,升温速率为 2 °C/min,得到沸石负载 TiO_2 和沸石负载 Mn, N 共掺杂 TiO_2 光催化剂,其中 TiO_2 与沸石的质量比为 1: 4,即 TiO_2 的负载量为 20%.

2 结果与讨论

2.1 沸石负载 Mn, N 共掺杂 TiO_2 光催化剂的结构表征

2.1.1 X-射线衍射(XRD)分析

图 1 为沸石、TiO₂、TiO₂/沸石和 Mn, N-TiO₂/沸石样品的 XRD 图. 从图 1 中可知, 在 500 °C 温度煅烧下的 TiO₂ 样品在 25. 3°、37. 7°、48. 1° 处出现了锐钛矿相衍射峰, 且在 27. 4°、36. 1°、39. 2° 处出现了金红石相衍射峰, 此时的 TiO₂ 样品处于两相共存状态. 同沸石负载后, TiO₂/沸石样品中既出现了沸石的衍射峰也存在锐钛矿相 TiO₂ 衍射峰, 并且 TiO₂ 的衍射峰位置没有发生改变, 说明 TiO₂ 与沸石复合并没有改变其晶格结构. 而离子掺杂改性后的 TiO₂/沸石样品与未掺杂改性的样品的 XRD 图相比, 发现 TiO₂ 的衍射峰发生明显宽化, 表明 TiO₂ 晶粒生长受限. 此外, 可能由于离子的掺杂量较少, 无法在样品中检测出掺杂离子的衍射峰. 但离子掺杂后, 样品中金红石相消失, 表明适量的离子掺杂起到抑制金红石相生成的作用, 有利于提高其光催化性能.

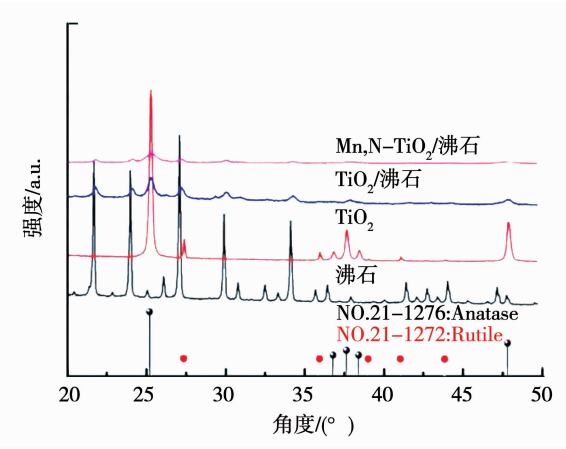


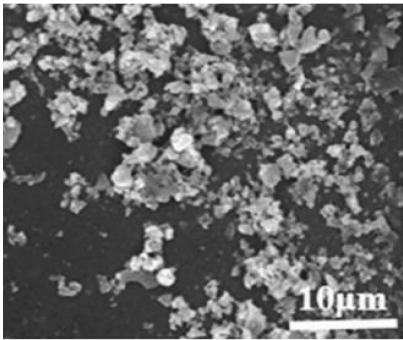
图 1 沸石、TiO₂、TiO₂/沸石和 Mn, N-TiO₂/沸石 XRD

Fig. 1 XRD patterns of zeolite, TiO₂, TiO₂/zeolite, and Mn, N-TiO₂/zeolite

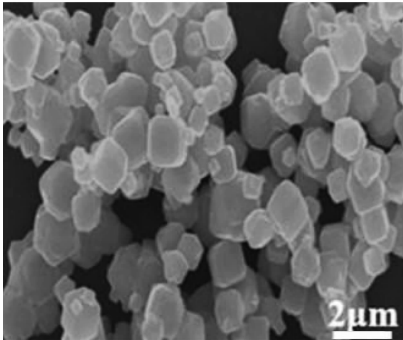
2. 1. 2 形貌分析

图 2(a) 和图 2(b) 分别为 TiO₂ 和沸石的 SEM 图, 图 2(c) TiO₂/沸石的 SEM 图, 从图中可以看出, TiO₂ 负载后, 沸石表面形貌从光滑变得不平整, TiO₂ 在沸石表面有明显团聚现象, 图 2(d) 为 Mn, N-TiO₂/沸石样品的 SEM 图, 从图中可以看出锰、氮元素的掺杂有利于抑制 TiO₂ 颗粒的生长, 缓解团聚现象, 提高表面粗糙度, 为光催化反应提供更多的反应面积.

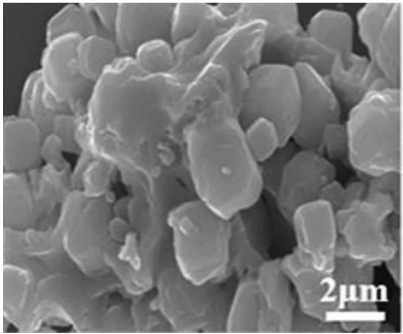
图 3 为截取的 Mn, N-TiO₂/沸石样品的部分扫描区域及其 EDS 图谱, 图 3(a) 能够看出在沸石表面负载着一层 TiO₂. 图 3(b) 为样品中 O 元素的分布图, 从图中可以看出, O 元素均匀分布在扫描区域. 图 3(c) 为样品的 Al 元素分布图, 样品中的 Al 元素来自于样品中的沸石分子筛, 其均匀分布在扫描区域. 图 3(d) 为样品中的 Ti 元素分布图,



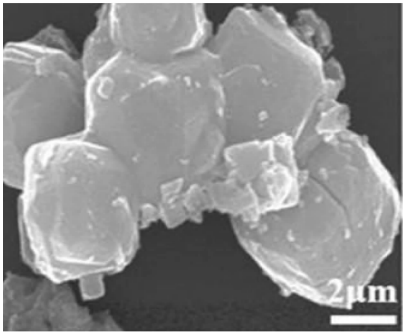
(a) TiO₂



(b) 沸石



(c) TiO₂/沸石



(d) Mn, N-TiO₂/沸石

图 2 不同催化剂样品的 SEM

Fig. 2 SEM images of different samples

从图中看出, Ti 元素均匀分布, 表明 TiO₂ 均匀分布在沸石分子筛的表面. 图 3(e) 是扫描电镜成功探测到掺杂的 N 元素存在, 图中可以看出 N 元素均匀分布在扫描区域, 表明 N 元素成功掺杂到样品中. 图 3(f) 为样品中 Mn 元素分布图, 其来源于样品的 Mn 离子掺杂, 从图中可以看出 Mn 元素含量较少但也均匀分布, 表明 Mn 离子成功掺杂进入样品中.

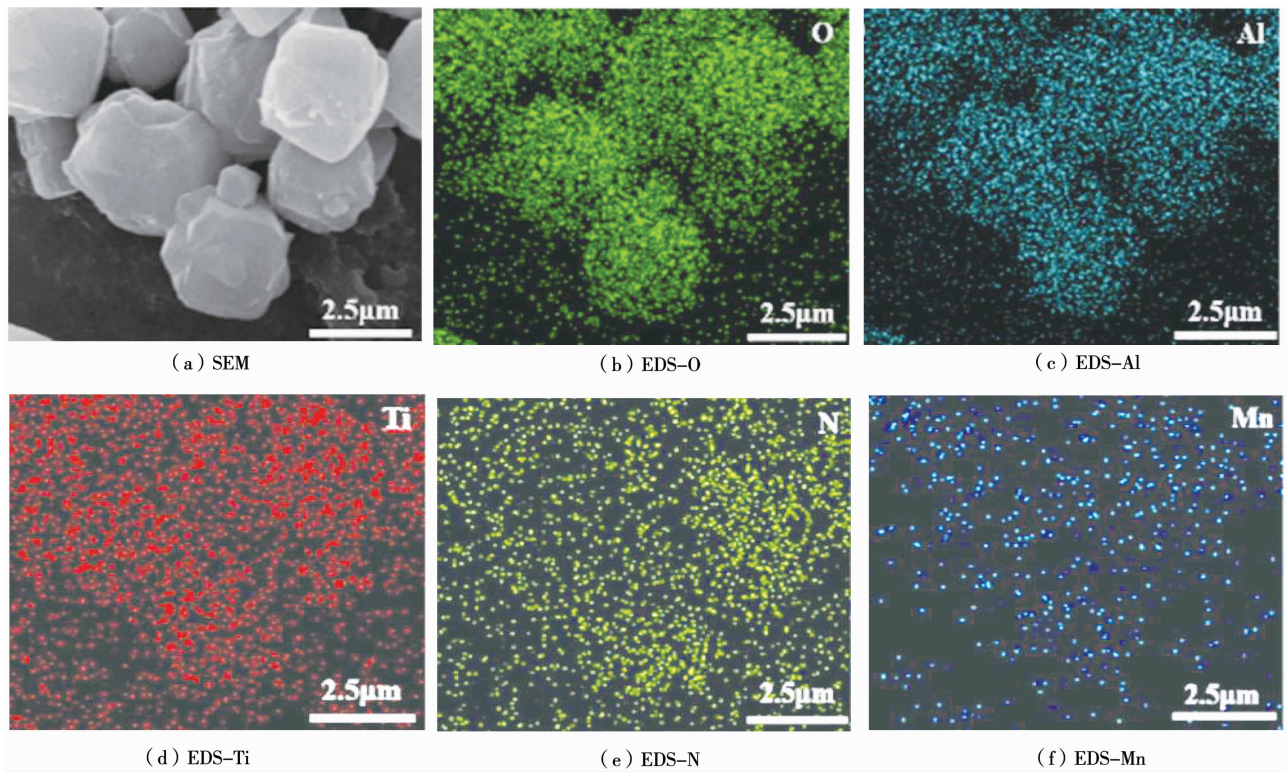


图 3 Mn,N-TiO₂/沸石的 SEM 以及 EDS 图谱
Fig. 3 SEM and EDS images of Mn, N-TiO₂/zeolite

2.1.3 光谱分析

图 4 为未采用沸石负载的 TiO₂、Mn-TiO₂、N-TiO₂和 Mn,N-TiO₂样品的全光谱漫反射光谱图. 从图 4 中可知,TiO₂对紫外光有很高的吸收利用率,但对可见光的利用率极低,而 Mn-TiO₂、N-TiO₂以及 Mn,N-TiO₂在可见光区的吸收能力明显强于 TiO₂,其中 Mn,N-TiO₂光催化剂的可见光吸收能力最强. 其归因于 N 掺杂在 TiO₂中引入了新的杂质能级在导带与价带之间形成了 N-Ti-O 键,使得在可见光范围的光利用率得到提升,并且 Mn 元素的掺杂可以在 TiO₂晶格中产生深层能级,可以让能量较弱的光子激发产生光生载流子,提高光的利用率. 因此, Mn,N-TiO₂对光的吸收能力最强,光催化活性更高. 与此同时,Mn 元素的引入有利于产生电子和传输电子,阻碍光生载流子的复合,促进光催化反应的进行. 从图 4 的插图中可以看出,金属与非金属元素掺杂后 TiO₂样品的吸收光谱明显发生了红移现象,表明金属与非金属元素掺杂可以拓宽 TiO₂的光响应范围.

图 5 为 TiO₂/沸石和 Mn,N-TiO₂/沸石的全光谱漫反射光谱图. 从图 5 中可以看出,锰、氮元素共掺杂后,TiO₂/沸石在紫外光区和可见光区域的吸收都得到显著提高,尤其是对可见光的吸收,有利于提高其光催化活性. 且从宏观照片中可以看出,锰、氮元素共掺杂后,TiO₂/沸石的颜色从白色变为浅灰色,

进一步证明了掺杂有利于提高可见光吸收.

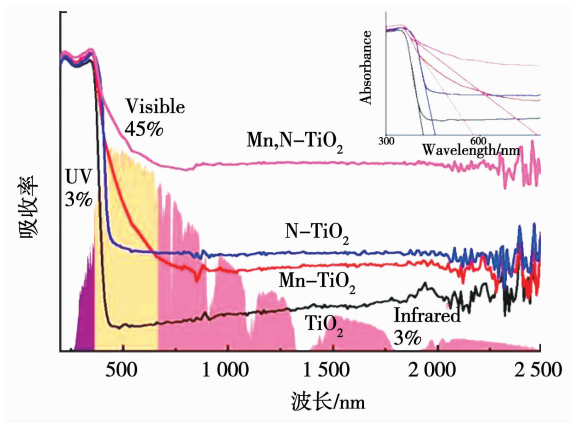


图 4 TiO₂、Mn-TiO₂、N-TiO₂和 Mn,N-TiO₂样品的全光谱漫反射光谱

Fig. 4 Diffuse reflectance spectroscopy of TiO₂, Mn-TiO₂, N-TiO₂, and Mn, N-TiO₂

2.2 沸石负载 Mn,N 共掺杂 TiO₂光催化剂的光催化性能分析

2.2.1 光催化活性分析

单一的非金属掺杂会在 TiO₂内部产生复合中心,阻碍光生电子-空穴达到 TiO₂表面参与催化反应,但非金属与金属共掺杂可以减少复合中心的产生,提高光生载流子的迁移能力,协同作用显著改善 TiO₂的光催化降解率.

图 6 为在可见光照射下 TiO₂、Mn-TiO₂、N-TiO₂、

Mn,N-TiO₂、TiO₂/沸石和 Mn,N-TiO₂/沸石 6 种不同样品对 MG 的光催化降解对比曲线 (其中灰色区域为无光照条件下的样品对 MG 的吸附,时间为 20 分钟),其中 MG 溶液的浓度为 10 mg/L,催化剂用量为 1 g/L. 从图 6 中可知,掺杂改性并未改变 TiO₂ 的吸附性能,但经过 60 min 的可见光照射后,样品对 MG 的催化降解率存在显著的差异. 未掺杂的 TiO₂ 对 MG 的降解率只有 26%,是因为 TiO₂ 主要吸收紫外光,对可见光几乎不吸收,光催化活性不高. 锰、氮共掺杂后,样品对 MG 的光降解率显著高于未掺杂和单一元素掺杂,催化降解率达到 49%,这是因为 N 掺杂替代部分氧原子,提升 TiO₂ 的价带高度,吸收带边发生红移,增强了 TiO₂ 对可见光的利用率,而 Mn 掺杂能够产生深层能级,可以让能量较弱的光子激发产生光生载流子,还能有效的阻碍电子-空穴的复合,增强光的利用率. 锰、氮共掺杂起到了协同作用,减少复合中心的产生,改善光生载流子的迁移能力,提高 TiO₂ 的降解率. 采用沸石进行负载后,显

著提升了催化剂的吸附性能,进而提升了 TiO₂ 的降解率,TiO₂/沸石的降解率可达到 84%,比负载前提升了 2 倍以上.

此外,采用沸石负载 Mn,N-TiO₂后,降解率可达到 97%,实现了降解率的进一步提升. 这主要是由于 Mn 和 N 的共掺杂对 TiO₂ 光吸收或光催化性能的协同增强效应导致,一方面,N 掺杂扩大了 TiO₂ 光激发范围,在可见光照射下,电子从 N2p 被激发到 TiO₂ 导带,形成了光生电子-空穴,并分别在 TiO₂ 表面形成超氧自由基($\cdot O_2^-$)和羟基自由基($\cdot OH$), $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 都对有机物具有强的氧化和分解能力,促进了 MG 的光催化降解;另一方面,Mn 离子的引入形成了捕获中心,捕获 TiO₂ 光催化产生的电子,对光生电子-空穴的复合起到了很好的抑制作用,改善了光催化活性.

2.2.2 光催化稳定性分析

为了研究离子掺杂对 TiO₂/沸石光催化剂的催化稳定性的影响,将催化剂加入到 MG 溶液中,避光吸附至饱和后进行可见光降解,实验后,将催化剂进行收集分离、清洗、干燥后重新使用. Mn,N-TiO₂/沸石光催化剂对 MG 降解率随着催化次数的变化曲线如图 7 所示.

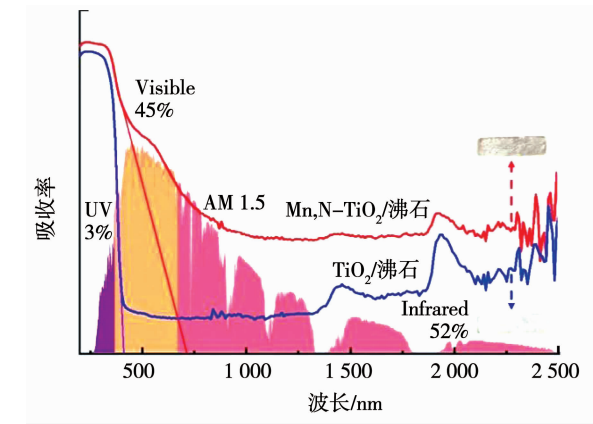


图 5 TiO₂/沸石和 Mn,N-TiO₂/沸石的全光谱漫反射光谱
Fig. 5 Diffuse reflectance spectroscopy of TiO₂/zeolite and Mn,N-TiO₂/zeolite

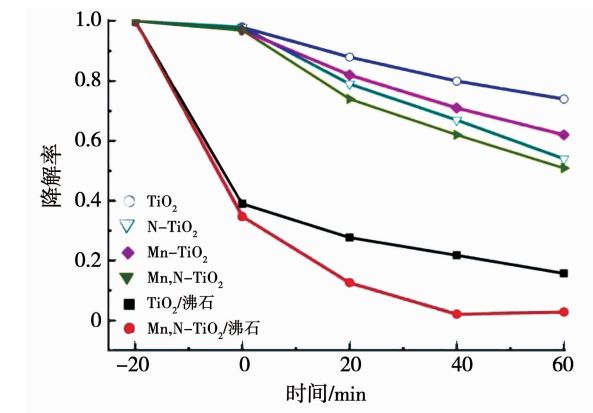


图 6 不同催化剂对 MG 的光催化降解曲线
Fig. 6 Photocatalytic degradation of MG with different photocatalysts

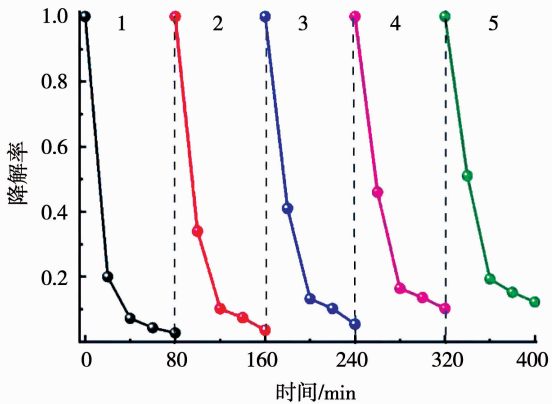


图 7 Mn,N-TiO₂/沸石光催化剂对 MG 的降解率随着循环次数的变化曲线
Fig. 7 Recycling test of photodegradation efficiency of MG by Mn,N-TiO₂/zeolite photocatalyst

从图 7 可知,样品光催化性能随着循环次数的增加有所降低,第 1 次~第 5 次循环后的光降解率分别为 97%、95%、93%、90% 和 88% (其中灰色区域为无光照条件下的样品对 MG 的吸附,时间为 20 min). 这可能是由于 MG 降解的中间产物吸附在催化剂表面,导致光催化剂有效表面积和催化活性位点相应减少,阻碍与 MG 的接触和氧化还原反应,而且催化剂表面富集的中间产物对光线有一定的反射作用,催化剂的光源利用率有所降低. 因此,随着

循环次数的增加,光催化效率降低.但 5 次循环使用后对 MG 的光降解率仍可达到 88%,与未改性 TiO_2 /沸石的光催化降解率相当,说明 Mn, N- TiO_2 /沸石催化剂具有较好的稳定性.

2.2.3 光催化降解机理研究

为了了解光催化降解过程,对降解过程中参与自由基进行自由基检测试验.分别使用草酸铵(AO)、叔丁醇(TBA)和对苯醌(BQ)作为电子空穴(h^+)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)以及超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)作为活性自由基捕获剂.

在可见光照射下对 Mn, N- TiO_2 /沸石光催化剂进行催化 MG 的对照实验,研究在光催化降解过程中不同的活性自由基对光催化降解 MG 效率的影响,结果如图 8(a)所示.在无任何自由基捕获剂加入时,可见光照 60 min 后, MG 的总降解率高达 97.2%,当添加一定量的叔丁醇作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)捕获剂时,样品对 MG 的降解率下降至 93.2%,但光催化效率依然维持在较高水平,说明在光催化降解过程中羟基自由基($\cdot\text{OH}$)参与较少,并非主要的催化活性自由基.而当添加一定量的草酸铵、对苯醌作为电子空穴(h^+)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)的捕获剂时,样品对 MG 的降解率显著下降,降解率分别下降至 77.1% 和 74.3%,说明样品在光催化降解过程中,电子空穴(h^+)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)是光催化降解过程中的主要攻击物种.

同时也对在光催化降解过程中不同的活性自由基对光催化降解 MG 吸附去除率的影响进行了研究,结果如图 8(b)所示.光催化剂对 MG 的吸附去除率维持在 62.5% 左右,其主要是来自催化剂中沸石的吸附作用.因此,提高光生电子-空穴对的产生量和抑制光生电子-空穴对的复合,是改善 TiO_2 的降解率的有效途径.

为进一步验证 Mn, N- TiO_2 /沸石光催化剂对污染物的降解机理,对 TiO_2 、 TiO_2 /沸石以及 Mn, N- TiO_2 /沸石光催化剂进行可见光催化降解 MG 实验,并对实验结果进行分析,结果如图 9 所示.

图 9(a)为 TiO_2 、 TiO_2 /沸石以及 Mn, N- TiO_2 /沸石在暗吸附之后在可见光照射下对 MG 的降解曲线.很显然,在无任何光催化剂加入时, MG 没有被降解.在所有样品中 Mn, N- TiO_2 /沸石具有最高的光催化活性.80 min 的可见光照射之后, TiO_2 以及 TiO_2 /沸石的降解率分别为 37%、92%,而在可见光照射 60 min 后, Mn, N- TiO_2 /沸石的降解率就达到 97%.结果表明, TiO_2 的负载化以及离子掺杂均能提高其光催化活性.

图 9(b)为不同样品降解 MG 的线性动力学模

拟曲线.从图 9(b)中可以看出,光催化活性大小顺序为: Mn, N- TiO_2 /沸石 > TiO_2 /沸石 > TiO_2 > 空白样.结果表明,对 TiO_2 进行负载化以及离子掺杂改性处理,促进样品的光生电荷分离,使得光催化活性显著增强,光催化效率提高.

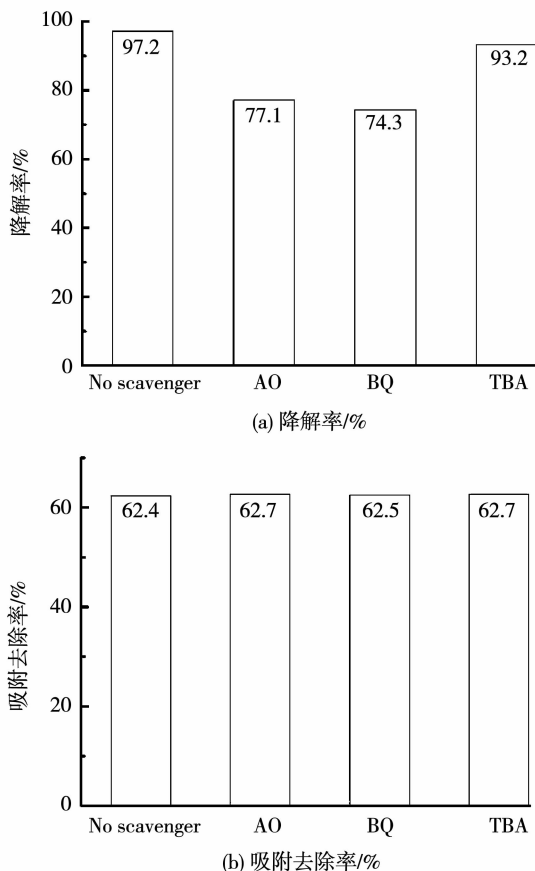


图 8 不同自由基捕获剂对 Mn, N- TiO_2 /沸石光催化剂降解 MG 的影响

Fig. 8 Effect of different radical scavengers on MG photocatalytic degradation rates by Mn, N- TiO_2 /zeolite photocatalyst

图 10 为锰、氮共掺杂 TiO_2 /沸石分子筛复合材料的光催化降解机理示意图.从图 10 中可知,锰、氮共掺杂 TiO_2 /沸石复合材料在暗处理的过程中利用沸石载体的较强吸附作用,将浓度较低的有机污染物集中吸附在复合材料催化剂表面进行集中催化降解.在光照条件下,当 TiO_2 受到能量大于其 E_g 能量光子的激发时,其价带中的电子会吸收光子能量迁移到导带,同时在价带产生一个空穴,形成光生电子-空穴对.其中,氧化性极强的光生空穴能够将有机污染物、水和 OH^- 等氧化成羟基自由基($\cdot\text{OH}$);而还原性极强的光生电子能够直接还原有机污染物,也能与 TiO_2 晶体表面吸附的氧气分子(O_2)反应形成负氧离子($\cdot\text{O}_2^-$),然后 $\cdot\text{O}_2^-$ 与氢离子(H^+)结合生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),几乎可以降解所有的有机物.当用 N 对 TiO_2 掺杂时能够降低 TiO_2 的导

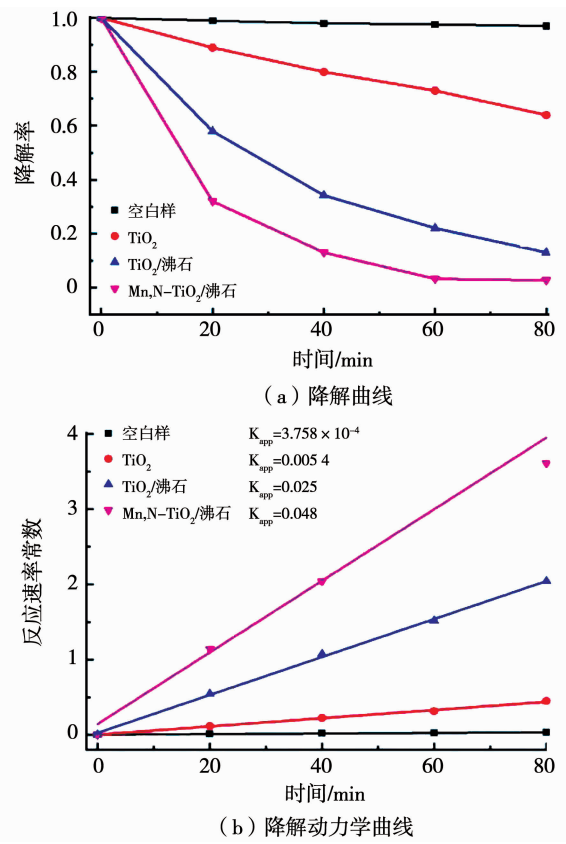


图9 (a)不同样品光催化降解MG的降解曲线和(b)降解动力学曲线

Fig. 9 (a) Photocatalytic degradation of MG with different samples and (b) corresponding degradation kinetics curves

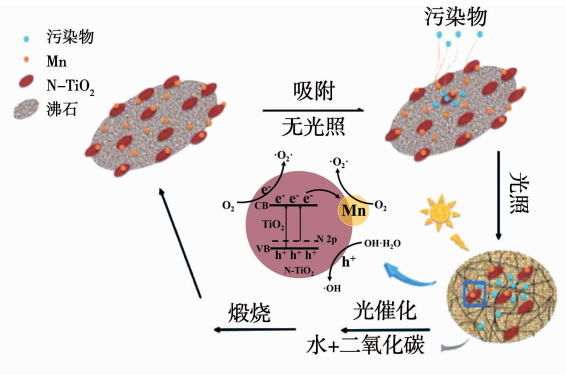


图10 Mn,N-TiO₂/沸石光催化剂的光催化降解机理示意

Fig. 10 Schematic of photodegradation mechanism for Mn, N-TiO₂/zeolite photo catalyst

带能级,提高价带能级,且N掺杂一般很少形成光生电子-空穴的复合中心,因此,能够有效地提高TiO₂的光催化性能以及拓宽其吸收光谱区域;而Mn掺杂TiO₂可以产生深层能级,让能量较小的光子激发产生光生载流子,并且产生光生载流子的浅势捕获阱,有效抑制光生载流子的复合.锰、氮共掺杂改性既能拓宽TiO₂吸收光谱区域还能抑制光生电子-空穴的复合,提高光催化降解活性,最终有机污染物被催化降解成无害的H₂O和CO₂小分子发生脱附,

降解使用后的光催化剂经煅烧处理,恢复如初,可以用于有机污染物循环催化降解.

3 结 论

1)通过溶胶-凝胶法和沸石负载,成功制备出具有高可见光催化活性的Mn,N共掺杂TiO₂/沸石光催化剂,在可见光下,60 min内对MG降解率达到97%.

2)沸石负载TiO₂,可有效提高TiO₂的光催化活性,这主要归因于TiO₂与沸石负载后光催化降解与载体吸附性能的协同作用,从而具有较高的光催化活性.

3)锰、氮共掺杂TiO₂/沸石光催化剂经过5次循环使用后,60 min内对MG降解率可维持在88%以上,锰、氮共掺杂可提高TiO₂/沸石光催化剂的循环稳定性.

参考文献

[1] TONG Hua, OUYANG Shuxin, BI Yingpu, et al. Nano-photocatalytic materials; Possibilities and challenges[J]. Advanced Materials, 2012, 24(2): 229. DOI: 10.1002/adma.201102752

[2] XU Hua, OUYANG Shuxin, LIU Lequan, et al. Recent advances in TiO₂-based photocatalysis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(32): 12642. DOI: 10.1039/C4TA00941J

[3] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37. DOI: 10.1038/238037a0

[4] CHEN C A, CHEN Y M, KOROTCOV A, et al. Growth and characterization of well-aligned densely-packed rutile TiO₂ nanocrystals on sapphire substrates via metal-organic chemical vapor deposition[J]. Nanotechnology, 2008, 19(7): 61. DOI: 10.1088/0957-4484/19/7/075611

[5] KASUGA T, HIRAMATSU M, HOSON A, et al. Cheminform abstract titania nanotubes prepared by chemical processing[J]. Cheminform, 2010, 31(2): 99. DOI: 10.1021/cm050851b

[6] CAREY J H, LAWRENCE J, TOSINE H M. Photo-dechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 1976, 16(6): 697. DOI: 10.1007/BF01685575

[7] GUESH K, MÁRQUEZ-ÁLVAREZ C, CHEBUDE Y, et al. Enhanced photocatalytic activity of supported TiO₂ by selective surface modification of zeolite Y[J]. Applied Surface Science, 2016, 378: 473. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.029

[8] KITANO M, MATSUOKA M, UESHIMA M, et al. Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 325(1): 1. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.03.013

[9] KUMAR S G, RAO K S R K. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO)[J]. Applied Surface Science, 2017, 391: 124. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.07.081

[10]SHU Yajie, XU Yin, HUANG Haibao, et al. Catalytic oxidation of VOCs over Mn/TiO₂/activated carbon under 185 nm VUV irradiation [J]. Chemosphere, 2018, 208: 550. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.011

[11]LI Ming, LU Bin, KE Qinfei, et al. Synergetic effect between adsorption and photodegradation on nanostructured TiO₂/activated carbon fiber felt porous composites for toluene removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 333(5): 88. DOI: /10.1016/j.chemosphere.2018.06.011

[12]SU Huidong, MA Zheng, HU Tingting, et al. Sol-gel synthesis of TiO₂/HZSM-5 composite photocatalyst on degradation of reactive brilliant red X₃B[J]. Current Nanoscience, 2017, 13(3): 292. DOI: 10.2174/1573413713666170201123624

[13]YENER H B, YILMAZ M, DELIISMAIL Ö, et al. Clinoptilolite supported rutile TiO₂ composites; Synthesis, characterization, and photocatalytic activity on the degradation of terephthalic acid[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 173: 17. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.09.010

[14]XING Zipeng, ZHANG Jiaqi, CUI Jiayi, et al. Recent advances in floating TiO₂-based photocatalysts for environmental application[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 225: 452. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.12.005

[15]TIAN Fei, WU Zhansheng, YAN Yujun, et al. Synthesis of visible-light-responsive Cu and N-codoped AC/TiO₂ photocatalyst through microwave irradiation [J]. Nanoscale Research Letters, 2016, 11(1): 292. DOI: 10.1186/s11671-016-1503-9

[16]ASAHI R, MORKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269. DOI: 10.1126/science.1061051

[17]KHAN S U M, AL-SHAHRY M, INGLER W B, Jr. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified N-TiO₂ [J]. Science, 2002, 297(5590): 2243. DOI: 10.1126/science.1075035

[18]QIU Bocheng, ZHONG Chengchao, XING Mingyang, et al. Facile preparation of C-modified TiO₂ supported on MCF for high visible-light-driven photocatalysis [J]. RSC Advances, 2015, 5(23): 17802. DOI: 10.1039/C4RA17151A

[19]DU Yansheng, DESKINS N A, ZHANG Zhongfu, et al. Two pathways for water interaction with oxygen adatoms on TiO₂(110) [J]. Physical Review Letters, 2009, 102(9): 96. DOI: 10.1103/PhysRevC.80.044323

(编辑 苗秀芝)

封面图片说明

封面图片来自本期论文“一种具有宽松约束的相位-高度映射算法”,是四川大学三维传感与机器视觉研究所曹益平课题组所提出的一种具有宽松约束的相位-高度映射算法的“心形”面形三维重构效果图,该方法通过数学推导发现不仅系统的结构参数,参考平面的相位分布情况也会影响相位-高度映射的效果,因此将参考平面的相位分布引入标定公式当中.经过对比发现:原算法在重构面形时出现了毛刺和一定的失真.而所提算法很好地恢复了物体面形,整体没有出现毛刺现象,而且表面轮廓也比较光滑.因此得出,所提算法在实现相位到高度的映射效果上要更优.

(图文提供:王景隆,曹益平,李城梦,付光凯,万莹莹,王亚品,王璐.四川大学三维传感与机器视觉研究所)