

# La-Mn-TiO<sub>2</sub> 光催化降解刚果红的性能研究

弓 莹 刘慧瑾 高雯雯 焦玉荣 魏 巍 张 亚

(榆林学院化学与化学工程学院,榆林 719000)

**摘 要** 以硫酸氧钛、硝酸铜、硫酸锰、氢氧化钠为原料,乙醇、水为溶剂,制得锰(Mn)铜(La)共掺杂二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)(Mn-La-TiO<sub>2</sub>)。Mn-La-TiO<sub>2</sub> 光催化剂在波长 365nm 紫外光照 10min 后,对刚果红的降解率达到 99.9%,与 Mn-TiO<sub>2</sub> 及 TiO<sub>2</sub> 相比,Mn、La 共掺杂可以极大提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。在可见光条件下,Mn-La-TiO<sub>2</sub> 光催化剂也能表现出较高的催化能力。反应环境为酸性及中性环境时,Mn-La-TiO<sub>2</sub> 光催化剂的催化性能较高。

**关键词** TiO<sub>2</sub>,共掺杂,光催化,刚果红,可见光

## Study on the performance of La-Mn-TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation for Congo red

Gong Ying Liu Huijin Gao Wenwen Jiao Yurong Wei Wei Zhang Ya

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin 719000)

**Abstract** La-Mn-TiO<sub>2</sub> was obtained from EtOH and H<sub>2</sub>O solution, used TiOSO<sub>4</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O and NaOH as raw materials. The degradation rate of Mn-La-TiO<sub>2</sub> for Congo red was 99.9% after light 10min by UV with wavelength of 365nm. Compared with Mn-TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>, the co-doping of Mn and La could greatly improve the photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>. Under the visible light condition, Mn-La-TiO<sub>2</sub> also showed high catalytic activity. Under the reaction environment was acidic and neutral, and Mn-La-TiO<sub>2</sub> had good photocatalytic degradation rate for Congo red.

**Key words** TiO<sub>2</sub>, co-doping, photocatalysis, congo red, visible light

随着环境污染日益严重,相关污染治理技术得到了越来越多的关注。纳米二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)光催化剂由于具有良好的光催化活性、无毒无害和价格低廉等优点,备受研究者的青睐<sup>[1-3]</sup>。但其自身存在一定的局限性:光谱响应范围窄,需要在紫外光下才能激发产生电子-空穴对。然而太阳光中紫外光所占比例很低,使得纳米 TiO<sub>2</sub> 对太阳光能量的利用率很低,为了提高纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂在可见光下的光催化性能,可通过金属离子掺杂改性来提高光催化性能<sup>[4-6]</sup>。

稀土元素具有独特的 4f 亚层电子结构,容易产生多电子组态,而且它的氧化物具有良好的热稳定性、多种晶型、较强的吸附选择性、电子型导电性、独特的化学催化、电催化及发光性质等特点<sup>[7-9]</sup>。其中又以镧离子(La<sup>3+</sup>)掺杂最常见,La<sup>3+</sup> 掺杂改性纳米

TiO<sub>2</sub> 时,一部分 La<sup>3+</sup> 将以氧化镧(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的形式覆盖在 TiO<sub>2</sub> 晶粒的表面,在 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量较少时,这种覆盖可以有效分离电荷载体,延长载体的寿命,阻止电子-空穴对的重新结合,从而提高光催化反应的能力<sup>[10-11]</sup>;由于钛离子(Ti<sup>4+</sup>)的半径远小于 La<sup>3+</sup>,一些钛原子将进入到 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶格中形成钛取代位及晶体缺陷,从而导致电荷的不平衡<sup>[12-14]</sup>,为使电荷达到平衡,催化剂的表面将吸附一些 OH<sup>-</sup>,这些 OH<sup>-</sup>可以与在紫外光照射下产生的空穴结合而形成 OH·,OH·能与表面被吸附的物质发生反应,从而抑制电荷载体的重新结合,提高光催化性能。体系的比表面积大,反应面积就大,有助于对被降解物的吸附,其光催化反应速率和效率就大。锰离子(Mn<sup>2+</sup>)不易被氧化,也不易被还原,具有独特的电子结构,其电子排布式为 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>5</sup>,是过

**基金项目:**国家自然科学基金(51762042);陕西省科技厅资助项目(2017GY-131,2017JM2039,14k-01-07);陕西省教育厅专项科研计划资助项目(15JK1849);榆林市产学研合作项目(2016CX-02);榆林学院高层次人才科研资助项目(14GK23)

**作者简介:**弓莹(1984-),女,硕士,高级实验师,主要从事纳米功能材料的光催化性能研究。

渡金属离子掺杂改性 TiO<sub>2</sub> 光催化剂经常使用的一种元素,通过掺杂改性 Mn<sup>2+</sup> 进入到晶格内可以引入新能级,降低电子跃迁的能垒,并且使锐钛矿型晶体表面产生更多的氧空位,有利于提高光催化性能<sup>[15-19]</sup>。因此,本研究采用 Mn、La 共掺杂改性 TiO<sub>2</sub> 制得 La-Mn-TiO<sub>2</sub>,研究 Mn、La 共掺杂对 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

硫酸氧钛(TiOSO<sub>4</sub>)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸镧[La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]、硫酸锰(MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O)、无水乙醇、刚果红(C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-2450 型),日本岛津公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司。

### 1.2 La-Mn-TiO<sub>2</sub> 的制备

将 TiOSO<sub>4</sub> 溶于去离子水中,NaOH 溶于乙醇溶液中,La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶于无水乙醇,MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 溶于去离子水,在室温下制备成 4 种溶液。随后将 TiOSO<sub>4</sub> 水溶液定量转移到三口烧瓶中,水浴加热,待溶液开始回流时,用恒压分液漏斗同时滴定 NaOH 乙醇溶液、La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 乙醇溶液和 MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 水溶液,随后保温反应 6h。得到的沉淀产物用去离子水和乙醇交替清洗,最后采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)烘干,将其研磨至粉末状,即制得 La-Mn-TiO<sub>2</sub>。

### 1.3 La-Mn-TiO<sub>2</sub> 光催化性能表征

La-Mn-TiO<sub>2</sub> 的投放量为 0.0100g,La-Mn-TiO<sub>2</sub> 与光源之间的距离固定为 10cm,光源为波长 365nm 的紫外灯,用移液管移取 5mg/L 的 10.00mL 刚果红溶液于称量瓶中,在持续搅拌状态下,光照时间依次为 10、20、30、40、50 和 60min,光催化后离心分离取上层清液,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-2450 型,日本岛津公司)对刚果红溶液进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 UV-Vis 分析

根据前期研究,当  $n(\text{La}^{3+}):n(\text{Ti}^{4+})=9.0:100$  时 La-TiO<sub>2</sub> 降解刚果红效果最佳,当  $n(\text{Mn}^{2+}):n(\text{Ti}^{4+})=1.5:100$  时 Mn-TiO<sub>2</sub> 降解刚果红效果最

佳,因此本研究以 Mn-La-TiO<sub>2</sub> [ $n(\text{Mn}^{2+}):n(\text{La}^{3+}):n(\text{Ti}^{4+})=1.5:9.0:100$ ] 为催化剂,光催化降解刚果红的 UV-Vis 谱图见图 1。从图可以看出,刚果红在 342nm、497nm 处有 2 个吸收峰,当紫外光照 10min 后,342nm、497nm 处的峰值呈水平状态,并且峰型和位置不变,没有新的特征峰生成,这说明刚果红被 Mn-La-TiO<sub>2</sub> 催化降解了且没有形成新的物质。

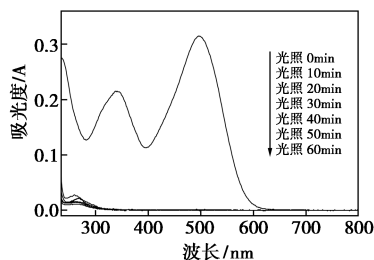


图1 La-Mn-TiO<sub>2</sub> 光催化降解刚果红的 UV-Vis 谱图

### 2.2 La-Mn-TiO<sub>2</sub> 对刚果红的降解率分析

La-Mn-TiO<sub>2</sub> 对刚果红的光催化降解率见图 2。从图可以看出,在紫外光照条件下,降解时间从开始至 10min,La-Mn-TiO<sub>2</sub> 对刚果红的光催化降解率呈快速增长态势,降解率达到 99.9%,降解 10min 至 60min,Mn-La-TiO<sub>2</sub> 对刚果红的降解率保持平稳为 99.9%。La-Mn-TiO<sub>2</sub> 对刚果红具有较好的光催化降解效果。

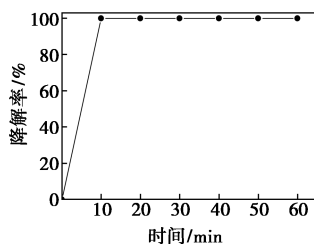


图2 La-Mn-TiO<sub>2</sub> 对刚果红的光催化降解率

### 2.3 光催化降解刚果红的动力学分析

为了研究 Mn-La-TiO<sub>2</sub> 光催化降解刚果红的动力学过程,判断 Mn-La-TiO<sub>2</sub> 光催化降解刚果红过程的反应级数,以  $\ln(C_0/C)$  为纵坐标,催化时间为横坐标建立坐标关系进行线性拟合判断反应级数。La-Mn-TiO<sub>2</sub> 光催化反应动力学拟合曲线见图 3。从图可以看出, $\ln(C_0/C)$  与催化时间之间没有呈现良好的线性关系,说明该催化反应不是准一级反应;从 Mn-La-TiO<sub>2</sub> 光催化降解刚果红过程可以看出, $\ln(C_0/C)$  随着催化时间的变化趋势为先增加较快后趋于平缓,且降解率在 10min 内达到 99.9%。在不同级数的反应中,只有零级反应能在有限的时间

内完全进行到底。因此,推测 Mn-La-TiO<sub>2</sub> 光催化降解刚果红过程的反应级数为零级。零级反应并不多见,一些在催化剂表面上发生的化学反应是零级反应。

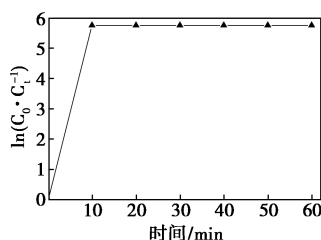


图 3 La-Mn-TiO<sub>2</sub> 对刚果红光催化反应动力学拟合曲线图

## 2.4 不同催化剂对刚果红的光催化降解分析

根据前期研究,以 Mn-La-TiO<sub>2</sub> [ $n(\text{Mn}^{2+}) : n(\text{La}^{3+}) : n(\text{Ti}^{4+}) = 1.5 : 9.0 : 100$ ] 与 TiO<sub>2</sub>、Mn-TiO<sub>2</sub> [ $n(\text{Mn}^{2+}) : n(\text{Ti}^{4+}) = 1.5 : 100$ ] 进行对比,其他条件不变。以最高值 497nm 处的吸收峰为对比,不同催化剂对刚果红的光催化降解率见图 4。从图可以看出,Mn-La-TiO<sub>2</sub> 对刚果红的降解效果最好,降解率达到 99.9%;而 Mn-TiO<sub>2</sub> 在紫外光照 60min 后对刚果红的降解率仅有 67.5%,TiO<sub>2</sub> 光催化效果最差,紫外光照 60min 后其降解率仅为 55.2%。Mn-La-TiO<sub>2</sub> 可以在紫外光照 10min 后几乎完全降解刚果红,这表明 Mn、La 共掺杂可以极大地提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能,这可能是在 La<sup>3+</sup> 离子和 Mn<sup>2+</sup> 离子协同作用下,提高了光催化性能。

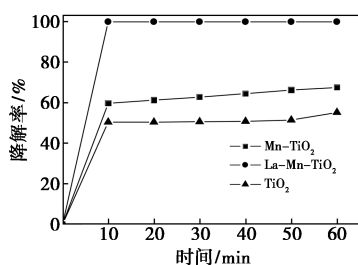


图 4 不同催化剂对刚果红的光催化降解率

## 2.5 不同光源对刚果红的光催化降解分析

为了验证紫外漫反射图谱的结果,以 La-Mn-TiO<sub>2</sub> 样品为催化剂,选择了 3 种光源,波长分别是 253nm 和 365nm 的紫外光以及可见光(以 15W 白炽灯管模拟日光灯),其他条件不变,测试了样品的光催化效率。不同光源条件下 La-Mn-TiO<sub>2</sub> 对刚果红的光催化降解率见图 5。从图可以看出,在波长 365nm 的紫外光以及可见光条件下,La-Mn-TiO<sub>2</sub> 对刚果红的光催化降解率较高,均达到了 99.9%,而且两条谱线在图中完全重合;而在波长 254nm 的

紫外光条件下,光照 10min,La-Mn-TiO<sub>2</sub> 对刚果红的降解率达到 81.2%,在光照 60min 后降解率高达 93.7。这是由于在可见光体系下,TiO<sub>2</sub> 光催化降解的机理为 TiO<sub>2</sub> 可见光敏化模式,其中被激发的越多,被敏化的 TiO<sub>2</sub> 也就越多,催化剂光催化活性也就越大,降解就越快。在可见光体系下,催化剂的敏化程度决定了光催化降解染料的效果,敏化机制控制反应的发生,一旦脱色完成,降解过程就将结束;然而在紫外光体系下,光子能量决定了光催化剂降解染料的效果,可以控制反应的发生,只要光子能够激发 TiO<sub>2</sub> 电子使其发生能级跃迁,TiO<sub>2</sub> 便有了催化效力。

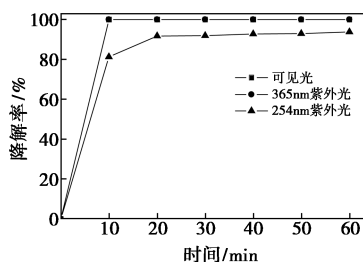


图 5 不同光源条件下 La-Mn-TiO<sub>2</sub> 对刚果红的光催化降解率

## 3 结论

(1) 采用 TiOSO<sub>4</sub>、NaOH、La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 为原料,乙醇、水为溶剂,制得 La-Mn-TiO<sub>2</sub> 光催化剂。La-Mn-TiO<sub>2</sub> 光催化剂对刚果红具有较好的光催化降解效果。

(2) 在波长为 365nm 的紫外光照条件下,Mn-La-TiO<sub>2</sub> 光催化降解刚果红的过程不符合准一级反应动力学规律,分析可能是零级反应。

(3) La-Mn-TiO<sub>2</sub> 在波长 365nm 紫外光及可见光光照 10min 条件下,对刚果红的降解率达到 99.9%。在波长 254nm 紫外光照 10min 条件下,La-Mn-TiO<sub>2</sub> 对刚果红的降解率为 81.2%,光催化降解性能略差,在光照 60min 后降解率达到 93.7%。

(4) 在波长为 365nm 的紫外光照条件下,Mn-La-TiO<sub>2</sub> 与 Mn-TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 催化剂对比,Mn-La-TiO<sub>2</sub> 催化剂的光催化性能最好,Mn、La 共掺杂显著提高了 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。

(5) 反应环境为中性条件及酸性条件时,La-Mn-TiO<sub>2</sub> 对刚果红降解效果较好,高达 93.3%~99.9%;反应环境为碱性时,降解的效果较差。

## 参考文献

- [1] 王丽,陈永,赵辉,等.非金属掺杂二氧化钛光催化剂的研究进展[J].材料导报,2015,29(1):147-151.
- [2] 孙洋洋,杨倩怡,郝姣,等.改性 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的研究进展[J].应用化工,2014,43(8):1486-1488.
- [3] 张青红.二氧化钛基纳米材料及其在清洁能源技术中的研究进展[J].无机材料学报,2012,27(1):1-10.
- [4] 那驰,董如林,张汉平,等.TiO<sub>2</sub>/羟基磷灰石复合微球的合成[J].化工进展,2016,35(5):1484-1489.
- [5] 王瑞萌,刘辉,李洁,等.TiO<sub>2</sub>/石墨烯-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性三元复合光催化剂的制备及光催化性能[J].稀有金属材料与工程,2016,45(9):2444-2448.
- [6] 胡小龙,孙青,徐春宏,等.纳米 TiO<sub>2</sub>/沸石复合材料光催化降解苯酚的性能[J].化工进展,2016,35(5):1519-1523.
- [7] 汪志新,黄少斌,费志宾,等.水热法制备 Eu 复合 BiVO<sub>4</sub> 纳米片及其光催化降解性能[J].化工进展,2016,35(4):1121-1125.
- [8] 刘月,余林,魏志钢,等.稀土金属掺杂对锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 光催化活性影响的理论和实验研究[J].高等学校化学学报,2013,34(2):434-440.
- [9] 王凡非,冯启明,王维清,等.Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ce<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> 复合光催化材料的制备及其光催化性能研究[J].功能材料,2014(17):17099-17103.
- [10] 张拦,杨瑞先,丁梧秀.硫钨共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备及甲醛降

解性能研究[J].功能材料,2016,47(3):3120-3124.

- [11] 周兴华,段萍,罗玉萍,等.铜掺杂纳米二氧化钛光催化剂的制备及性能研究[J].材料导报,2015,29(25):1-3,7.
- [12] 胡燕.掺杂二氧化钛光催化剂的制备及光催化性能研究[D].北京:中国石油大学,2007.
- [13] 刘子传,郑经堂,赵东风,等.金属离子掺杂改性纳米 TiO<sub>2</sub> 的能带结构及其光催化性能[J].硅酸盐学报,2013,41(3):402-408.
- [14] 郭莉,王丹军,李东升,等.La-Ce-TiO<sub>2</sub> 纳米光催化剂的溶胶-微波法合成、谱学表征及其活性研究[J].光谱学与光谱分析,2009,29(8):2185-2190.
- [15] 葛宏伟,饶含兵.Mn<sup>2+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的合成及光催化降解罗丹明 B 性能研究[J].环境科学与技术,2015,38(12):228-231.
- [16] 张学军,柳清菊,邓曙光,等.Mn, N 共掺杂对锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 微观结构和性能的影响[J].物理学报,2011,60(8):1-10.
- [17] 龚倩,胡芸,韦朝海,等.不同煅烧温度制备的 Mn、N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化性能研究[J].环境科学学报,2012,32(4):802-807.
- [18] 卢远梅.改性 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备、表征及可见光催化降解罗丹明 B 性能研究[D].杭州:浙江农林大学,2014.
- [19] 马晓军,何淑娟.Mn、N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 负载竹质活性炭纤维的制备及可见光光催化性能[J].复合材料学报,2016,33(7):1591-1597.

收稿日期:2017-01-06

修稿日期:2018-01-26

(上接第 117 页)

度增加较平缓。这主要是由于随着有机载体含量增加,有机载体中更多的树脂参与交联反应,树脂与导电填料均匀混合,使得导电填料表面有较好的润湿性,此导电填料与树脂基体之间连接更为紧密,进而剪切强度增大。

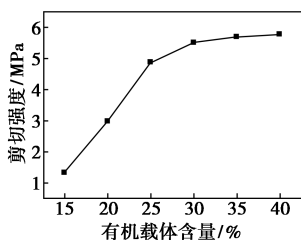


图 4 有机载体含量对导电胶剪切性能的影响

## 3 结论

(1)有机载体含量过多会阻碍导电填料的相互连接,载体含量过少会导致浆料黏度增大不易涂覆,这两种情况均会阻碍导电通路的形成,使导电性能下降。当有机载体含量为 30% 时,电阻率达到最小值为  $1.122 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ,导电性能最佳。

(2)导电胶的黏度过大或过小,导电胶无法涂覆

或产生溢流现象;有机载体含量越大,黏度越低。当有机载体含量为 30% 左右时,黏度适中,具有良好的印刷性。

(3)随着有机载体含量的增加,固化过程中参加交联反应的树脂含量增加,导电填料的润湿性增强,粘结性增强,导电涂膜的剪切力增大。

## 参考文献

- [1] 黄丽娟.各向同性铜粉导电胶的制备及性能研究[D].武汉:武汉理工大学,2009.
- [2] 王玲.LED 封装用高性能导电胶的制备及性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [3] 王艳萍,苏晓磊,屈银虎,等.铜电子浆料的制备及性能[J].材料科学与工程学报,2015,33(6):908-911.
- [4] 刘新峰,屈银虎,郑红梅,等.铜电子浆料的抗氧化研究和进展[J].应用化工,2014,43(8):1493-1496.
- [5] 张飞进,朱晓云.电子浆料用有机载体的研究现状及发展趋势[J].材料导报,2013,27(2):81-85.
- [6] 黄俊鹏,赖学军,李红强,等.紫外光固化聚氨酯基导电银浆的制备及其性能研究[J].化学与粘合,2015,37(3):167-170.
- [7] 曹朝贵.紫外光固化导电涂料的制备及性能[D].长春:长春理工大学,2010.
- [8] 孙健,李芝华.固化过程及银粉形貌对导电胶电阻率的影响[J].粉末冶金材料科学与工程,2009,14(6):427-431.

收稿日期:2016-11-29