

多壁碳纳米管(MWCNTs)负载锰掺杂二氧化钛(Mn-TiO₂)在SO₂光催化脱除中的应用

支静涛¹, 刘浩², 于贤群³, 王婕², 郝江涛², 杨宏旻¹

(1. 南京师范大学能源与机械工程学院, 江苏 南京 210042)

(2. 中国城市建设研究院有限公司, 北京 100120)

(3. 青岛钢铁控股集团有限责任公司, 山东 青岛 266400)

[摘要] 本文利用溶胶凝胶法制备了多壁碳纳米管负载二氧化钛(titanium dioxide supported by multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs/TiO₂)以及多壁碳纳米管负载锰掺杂二氧化钛(Mn doped TiO₂ supported by MWCNTs, MWCNTs/Mn-TiO₂), 并利用透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、漫反射光谱(diffuse reflectance spectra, DRS)表征其理化性质。研究结果表明, MWCNTs以及Mn掺杂物可抑制TiO₂晶粒增长。实验表明0.5% MWCNTs/Mn-TiO₂在紫外及可见光区域均表现出最佳的光学性能。通过在固定床反应器中进行实验, 研究了光催化氧化模拟烟气中SO₂过程及其脱硫效率。以0.5% MWCNTs/Mn-TiO₂时, 在最佳工况条件(155mg/m³ SO₂, 8% O₂, 5% H₂O)下, SO₂去除效率可达69%。NO存在时, 由于其与SO₂之间对于吸附点位的竞争导致脱硫效率降低, 而O₂和H₂O则在光催化氧化SO₂过程中起着重要作用。

[关键词] 多壁碳纳米管负载二氧化钛, 锰掺杂, 脱硫, 光催化氧化

[中图分类号] TK01+8 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2016)03-0021-08

Photocatalytic Removal of SO₂ over Mn Doped Titanium Dioxide(Mn-TiO₂) Supported by Multi-Walled Carbon Nanotubes(MWCNTs)

Zhi Jingtao¹, Liu Hao², Yu Xianqun³, Wang Jie², Hao Jiangtao², Yang Hongmin¹

(1. School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

(2. China Urban Construction Design & Research Institute Co. Ltd., Beijing, 100120, China)

(3. Qingdao Iron and Steel Group Co. Ltd., Qingdao 266000, China)

Abstract: In this paper, titanium dioxide supported by multi-walled carbon nanotubes(MWCNTs/TiO₂), and Mn doped TiO₂ supported by MWCNTs(MWCNTs/Mn-TiO₂) are synthesized by a sol-gel method. Characterizations of these two prepared photocatalysts are analyzed by means of transmission electron microscopy(TEM), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), X-ray diffraction(XRD) and UV-Vis diffuse reflectance spectra(DRS). The results show that MWCNTs and Mn dopants inhibit the grain growth of TiO₂. The excellent optical properties in UV and visible region are both observed on 0.5% MWCNTs/Mn-TiO₂. The photocatalytic oxidation and removal efficiency of SO₂ from simulated flue gas are investigated experimentally in a fix-bed reactor. Removal efficiency of SO₂ can reach 69% while using 0.5% MWCNTs/Mn-TiO₂ as photocatalysts at the optimal conditions (155 mg/m³ SO₂, 8% O₂, 5% H₂O). The desulfurization efficiency is lower in the presence of NO due to the competition for adsorption sites between SO₂ and NO. O₂ and H₂O play important roles in the photocatalytic oxidation of SO₂. In addition, the possible reaction mechanism involved is also proposed here.

Key words: MWCNTs/TiO₂, Mn doping, desulfurization, photocatalytic oxidation

收稿日期: 2016-03-17.

基金项目: 国家自然科学基金(51506099)、江苏省自然科学基金(BK20130906)、江苏省高校自然科学基金(13KJB610011).

通讯联系人: 杨宏旻, 博士, 教授, 研究方向: 大气污染控制. E-mail: 62055@njnu.edu.cn

大气中 SO_2 主要来源于热力发电中含硫煤的燃烧,严重威胁着人类健康和生态环境. 为提高空气质量,世界范围内出台并实施过多项控制 SO_2 排放的政策^[1]. 目前,大多数大型燃煤电厂配备有湿法烟气脱硫设备(Wet Flue Gas Desulfurization, WFGD)^[2]. 该系统可有效去除 SO_2 ,但仍存在设备腐蚀、二次污染、运行费用高等多项缺点^[3]. 锐钛矿形态的二氧化钛(TiO_2)被认为是污染物进行光催化氧化处理过程中效率最高的光催化剂,近年来备受广大研究者关注. Jing^[4]等人自制 TiO_2 并检测了其光催化氧化二氧化硫(SO_2)能力. Shang^[5]等分别研究了 TiO_2 纳米粒子在 C_7H_{16} 、 SO_2 及 $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ 系统中光催化氧化 SO_2 的能力. 在 TiO_2 光催化反应中,电子被激发进入 TiO_2 的导电带(conduction band, CB),从而在价电子带留下空穴,但电子和空穴易于复合,导致光催化效率较低,其量子效率仅为 5%^[6-7].

部分研究证明多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)因其独特的结构和良好的导电性能可提高 TiO_2 的光活性. Sampaio^[8]等人制备负载 TiO_2 的碳纳米管用于亚甲基蓝的降解,结果表明降解效率相比于对比样有所提高. Wang^[9]等人的研究显示采用多壁碳纳米管可提高光催化剂对苯酚的降解效果. Wang^[10]等的研究还发现在多壁碳纳米管负载 TiO_2 (MWCNTs/ TiO_2) 上对 2,4-二硝基苯酚进行光催化降解时,其光催化效率高于 TiO_2 . 此外,铁、铜、锰、镍、铬等金属掺杂于 TiO_2 中也有助于提高 TiO_2 的光催化能力. Liu^[11]等人研究发现掺杂铁的 TiO_2 在甲基橙的光催化降解中表现出更好的光催化能力. Zhang^[12]等的研究表明非均一掺杂 Mn 的 TiO_2 膜在光催化甲基橙时也表现出更好的光活性. 然而,目前的大多数研究集中于 MWCNTs/ TiO_2 或掺杂金属的 TiO_2 的理化特性,却少有研究探讨多壁碳纳米管负载锰掺杂二氧化钛(MWCNTs/Mn- TiO_2)的合成以及其在去除污染物中的应用.

本文将采用溶胶凝胶法制备 MWCNTs/ TiO_2 及 MWCNTs/Mn- TiO_2 并用作光催化剂,并利用透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)、X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、漫反射光谱(diffuse reflectance spectra, DRS)表征其理化特性. 旨在将 MWCNTs/ TiO_2 和 MWCNTs/Mn- TiO_2 去除 SO_2 ,并研究废气成分, MWCNTs 和 Mn 的加入后对脱硫效率的影响.

1 实验研究

1.1 实验材料

实验所需的化学试剂 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 CH_3OH 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 HNO_3 、 H_2SO_4 等,均从南京试剂股份有限公司采购. MWCNTs 原料(纯度>95%,直径 10~20 nm,长 10~30 μm)由成都有机化学有限公司提供,在实验室中利用体积比为 3:1 的浓硫酸和硝酸的混合溶液对 MWCNTs 原料进行酸处理并使其功能化^[13].

1.2 光催化剂制备

利用 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 作为 Ti 的前导,采用溶胶凝胶法合成纯 TiO_2 . 将 25 mL $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 加入于含 75 mL CH_3OH 及 4 mL HNO_3 的溶液 A 中并剧烈搅拌 1.5 h. 制备的溶液 B 含 25 mL CH_3OH 和 5 mL 蒸馏水,其 pH 值由 HNO_3 溶液调节至 2. 将溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中并持续搅拌 1 h. 最终得到的凝胶在 80 $^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干,之后转移至焙烧炉中,以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 500 $^\circ\text{C}$ 并焙烧 3 h,可制得纯 TiO_2 .

在制备 MWCNTs/ TiO_2 过程中,一定量的 MWCNTs 在溶液 A 中超声 2 h 从而形成稳定且均匀分散的 MWCNTs 悬浮颗粒. 将溶液 B (pH \approx 2.0)逐滴加入到溶液 A 中并持续搅拌 1 h. 最终得到的凝胶在 80 $^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干,之后转移至焙烧炉中,以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 500 $^\circ\text{C}$ 并焙烧 3h.

锰掺杂量分别为 0.5%、1%、3%的一系列 MWCNTs/Mn- TiO_2 的制备方法步骤与上述制备方法相同. 此外,制备所需的作为 Mn 的前导的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 应溶解在溶液 B 中.

1.3 光催化剂特性表征

本研究采用多种分析技术表征纯 TiO_2 和合成催化剂的特性. JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM)运行电压 120 kV,样品在无水乙醇中超声处理后收集于涂碳的铜质 TEM 网格上. MWCNTs/Mn- TiO_2 的化学成分由 X 射线光电子能谱(XPS)技术分析,使用 PHI Quantera II 扫描 XPS 探针. MWCNTs/ TiO_2 和 MWCNTs/Mn- TiO_2 的结晶相由 X 射线衍射(XRD)技术表征, XRD 模式由扫描速度 0.02 $^\circ/\text{s}$ 、扫描范围 5 $^\circ$ ~85 $^\circ$ (2 θ)的铜靶 $\text{K}\alpha$ 射线记录在 D/max-2500/PC X 射线衍射仪中. 合成化合物的紫外-可见漫反射

光谱(DRS)由 VARIAN Cary5000 分光光度计测量。

1.4 光催化脱硫系统

光催化脱硫系统图如图 1 所示。实验在固定床光反应器中进行,该反应器外观由 60 cm 长的双同心石英管构成,内管和外观的直径分别为 28 mm 和 60 mm。125 W 的高压汞灯(上海极光照明有限公司)垂直放置于内管中作为紫外线的来源,其可提供强度为 6 W/m²、峰值波长 365 nm 的紫外光源。模拟烟气由 0~8% O₂, 0~5% H₂O, 155~1241 mg/m³ SO₂、N₂ 构成。O₂、SO₂、N₂ 由气瓶供应。不同气体的流速由质量流量计(北京汇博隆仪器公司)控制。N₂ 流分为两股,其中,一股与 O₂ 混合,可通过水泡器从而获得所需的水蒸气或绕开干燥环境,另一股与 SO₂ 混合,两股总流速保持保持在 2 L/min。在固定床光反应器下游设置一台 ECOM 烟气分析仪(J2KN, RBR 公司)以测定实时的 SO₂ 浓度。为避免光催化剂在石英空气分配器上聚集,将实验中所用的光催化剂负载于经过加热预处理的硅胶中,具体的负载方法参考 Sannino 等的论文^[14]。

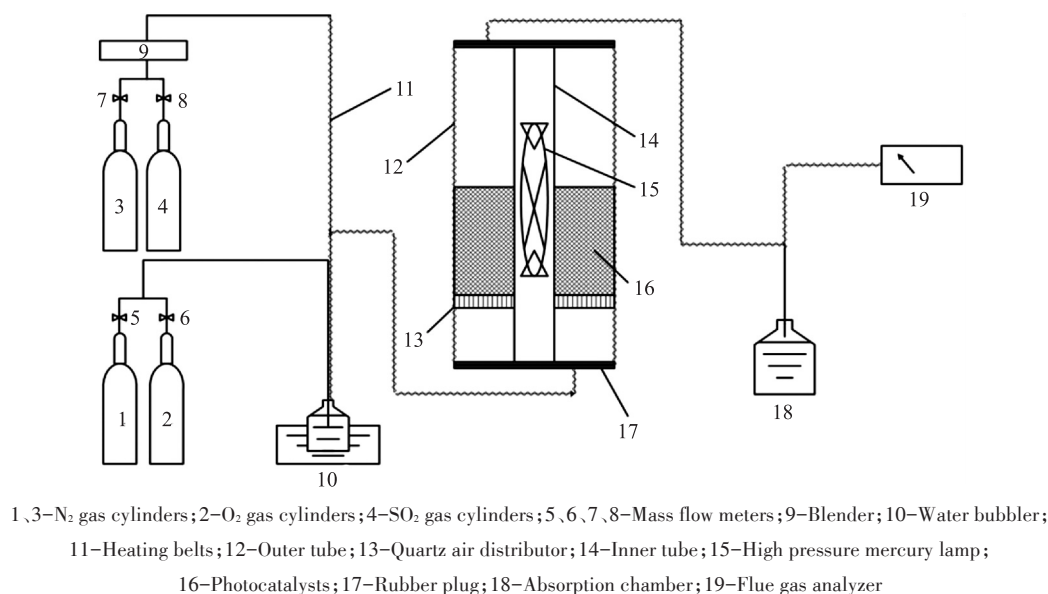


图 1 光催化脱硫实验系统示意图

Fig.1 Photocatalytic desulfurization experimental system schematic

2 结果与讨论

2.1 光催化剂特征

图 2 为酸处理过的 MWCNTs 和 MWCNTs/TiO₂ 的 TEM 图像,图 2(a)中显示出 MWCNTs 典型的中空结构,此外,还测到 MWCNTs 的裂口以及尾部开口。Gao^[15]等的研究表明酸处理可使 MWCNTs 长度缩短并导致尾部开口。MWCNTs 直径约为 20nm。图 2(b)证实了在 MWCNTs 表面涂覆 TiO₂后两者之间有紧密联系。由于 TiO₂ 的负载,MWCNTs/TiO₂ 的外径远大于 20nm。

图 3(a)显示了掺杂 3%Mn 的 MWCNTs/Mn-TiO₂ 的 XPS 光谱图,如图可知样品表明的主要元素为 Ti、C、O 和 Mn,同时还显示了 Mn2p 的 XPS 谱图。在光催化剂表面并未检测到明显的 Mn 离子衍射峰。根据 Hume-Rothery 规则,Mn²⁺、Mn³⁺(低自旋)、Mn³⁺(高自旋)、Mn⁴⁺的半径分别为 0.046 nm、0.072 nm、0.079 nm、0.067 nm,均在广泛形成固溶体(Ti⁴⁺, 0.075 nm)的阈值的 16%范围内^[16]。Mn 离子趋向于在 TiO₂ 晶格中代替 Ti⁴⁺,导致光催化剂表面的 Mn 离子浓度降低。图 3(b)中显示的 3 个峰与 C1s 的拟合,由于 MWCNTs 中石墨和 C-C 键,主峰位于 284.6 eV;由于 C-O 键,第二个峰位于 285.9 eV;另外,宽峰位于 288.1 eV,表示了 C=O 和 COO 的存在^[17]。图 3(c)显示了 O1s 的 XPS 光谱检测到的氧的 3 个化学相,即晶格氧(530.1 eV)、表面羟基氧(531.1 eV)和 TiO₂ 表面的 C-O 键(532.4 eV)。由于峰拟合后,C1s 和 O1s 的 XPS 光谱中出现了 Ti-O 键和 C-O 键,由此可推测 MWCNTs 与 TiO₂ 之间通过 Ti-O-C 键紧密连接。由图 3(d)可知,掺杂 3%Mn 的 MWCNTs/Mn-TiO₂ 其 Ti2p_{1/2} 和 Ti2p_{3/2} 的键能与 MWCNTs/TiO₂ 相比转移至较低的键能。Ti³⁺ 的

存在可能是导致键能转移的原因. $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 的键能是 457.7 eV, 低于典型的 Ti^{4+} 键能(480~480.5 eV), $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 键能的降低表明部分 Ti^{4+} 向 Ti^{3+} 转变.

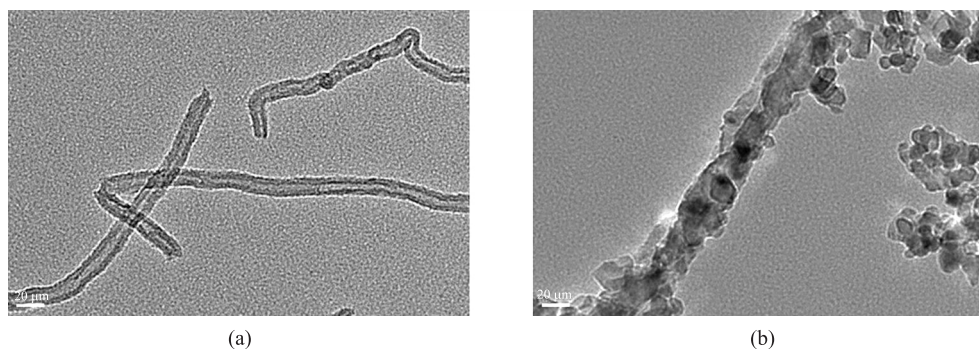


图2 MWCNTs、MWCNTs/TiO₂的TEM图像

Fig.2 TEM image of MWCNTs and MWCNTs/TiO₂

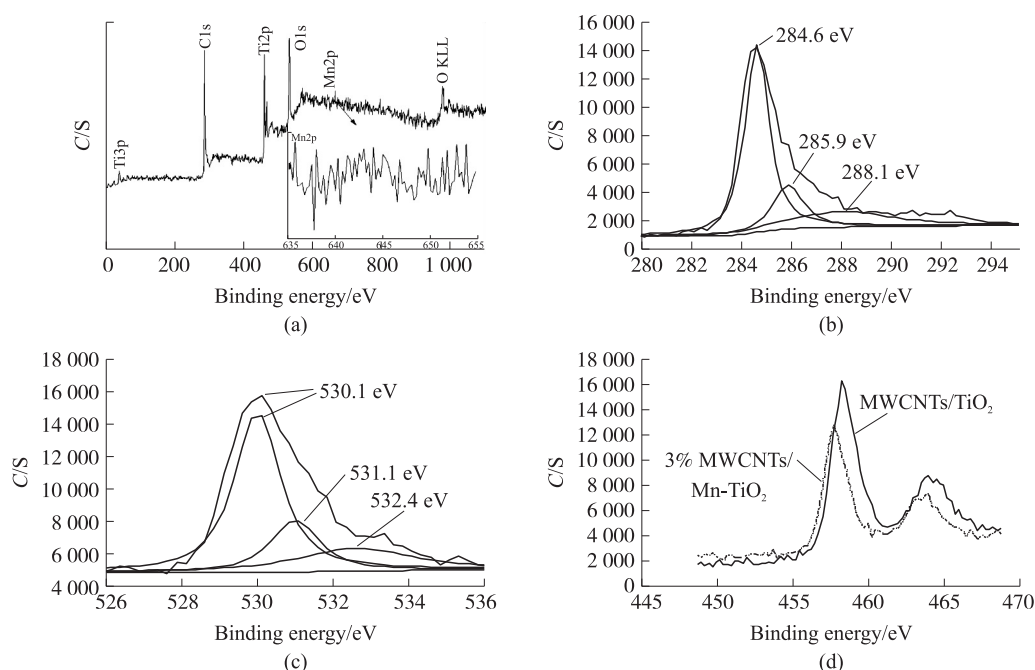


图3 MWCNTs/Mn-TiO₂的XPS光谱图

Fig.3 XPS spectrogram of MWCNTs/Mn-TiO₂

图4显示了纯 TiO_2 、掺杂 0.5~3 mol/%Mn 的 MWCNTs/Mn- TiO_2 的 XRD 图谱. 掺杂 Mn 的样本主要由锐钛矿相构成. 未观察到 MWCNTs 和 Mn 族的掺杂相. 该结果表明 Mn 的掺杂巩固了 TiO_2 的晶体结构. 据研究报道, 能否形成单独的晶相取决于分散能力的临界值. 由于 MWCNTs 在 26.3° 的 (002) 反射峰值接近于 TiO_2 在 25.3° 的 (101) 反射峰值, 可推测 MWCNTs 峰的缺失. Cong 等人的研究在进行曲线拟合之后发现了 MWCNTs 衍射峰的存在. 值得注意的是锰掺杂样品的 (101) 峰相比于纯 TiO_2 变宽, 并且, 随着掺杂 Mn 含量的增加, 峰宽变得更宽. 谢乐公式可提供依据 (101) 峰的半峰全宽近似计算微晶大小的公式. TiO_2 、MWCNTs/ TiO_2 (未显示于 XRD 图谱中)、0.5% MWCNTs/Mn- TiO_2 、1% MWCNTs/Mn- TiO_2 、3% MWCNTs/Mn- TiO_2 的微晶大小分别是 19.1 nm、11.0 nm、10.4 nm、10.1 nm、9.3 nm. 结果表明峰宽变宽与微晶大小的减小有关. Devi 等人的研究表明, 微晶大小越小, 锐钛矿相越趋于热力稳定. 因此, 掺杂 Mn 有利于抑制 TiO_2 晶粒变大从而使得其晶体结构更稳定.

利用紫外-可见漫反射光谱对 TiO_2 、MWCNTs/ TiO_2 、MWCNTs/Mn- TiO_2 的光学特性进行分析, 如图5所示, 纯 TiO_2 在 400 nm 波长处表现出典型的吸附边沿, 与 3.1 eV 带隙能相一致. MWCNTs/ TiO_2 的图谱中观测到吸附边沿的红移. 由于 MWCNTs 和 TiO_2 之间紧密的电子界面连接, 其在紫外和可见区域的吸附强度均有所提高^[9]. MWCNTs/Mn- TiO_2 样品在可见光区域表现出显著的吸附性能. Xue^[18] 等的研究表明可见区

域吸附强度的提高是由于宽带隙 TiO₂ 中自由 Mn²⁺ 的 4G 相晶体场分裂. 实验观测表明, 掺杂了 0.5% Mn 的 MWCNTs/Mn-TiO₂ 催化剂颗粒具有良好的光学性能.

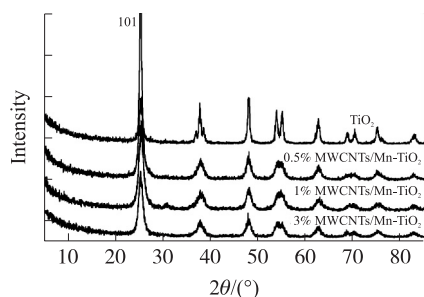


图4 MWCNTs/Mn-TiO₂的XRD图谱

Fig.4 XRD spectrogram of MWCNTs/Mn-TiO₂

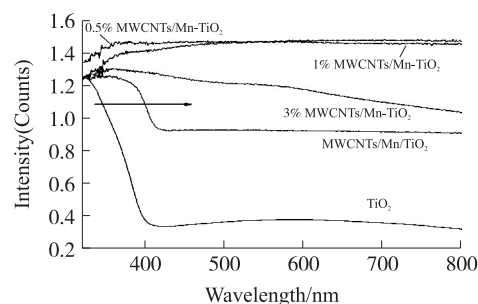


图5 TiO₂, MWCNTs/TiO₂, MWCNTs/Mn-TiO₂的RDS图谱

Fig.5 RDS spectrogram of TiO₂, MWCNTs/TiO₂, MWCNTs/Mn-TiO₂

2.2 光催化脱硫

光催化剂的光催化性能可根据 SO₂ 的去除效率进行评估, 即

$$R_{SO_2} = \frac{SO_{2in} - SO_{2out}}{SO_{2in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, R_{SO_2} 为 SO₂ 的去除效率; SO_{2in} 为输入的 SO₂ 浓度; SO_{2out} 为输出的 SO₂ 浓度.

首先进行空白实验, SO₂ 输入浓度为 700 mg/m³, 不添加光催化剂从而检测可能由 UV 激发的 SO₂ 反应, 结果表明空白实验中 SO₂ 的去除率 R_{SO_2} 低于 2%. 因此, UV 照明对于 SO₂ 的去除效果可忽略不计. 图 6 表示以 MWCNTs/TiO₂ 作为光催化剂时, SO₂ 输入浓度对于 R_{SO_2} 的影响. 烟气的初始成分为 155~1241 mg/m³ 的 SO₂、8% O₂、5% H₂O 和 N₂. 随着 SO₂ 浓度增加, SO₂ 去除率 R_{SO_2} 急剧下降并趋于平稳. 低 SO₂ 浓度有利于 SO₂ 的去除. 该结果表明 SO₂ 的反应符合 Langmuir-Hinshelwood 模型, 即一级反应在低浓度下进行, 零级反应在高浓度下进行^[19].

众所周知, 燃煤过程会排放大量 NO, 因此研究 NO 对于 SO₂ 去除的影响十分必要. 图 7 表示在含 155 mg/m³ SO₂ 的模拟烟气中引入 73~508 mg/m³ NO 时的 SO₂ 去除率 R_{SO_2} . 如图可见, 当烟气中 NO 浓度为 73 mg/m³ 时, R_{SO_2} 急剧下降至 46%; NO 浓度达 508 mg/m³ 时, R_{SO_2} 进一步下降至 25%. 由此可见, 与无 NO 的情况相比, 烟气中引入 NO 使 R_{SO_2} 显著下降. R_{SO_2} 的下降与 SO₂、NO 之间竞争有限的吸附和反应点有关. 根据 Li^[20] 等的研究报道, NO 主要吸附于光催化剂表面的羟基上, 其原因在于电荷转移引起了 NO 与 TiO₂ 之间强有力的结合. 然而, 羟基在 SO₂ 以亚硫酸盐形式化学吸附于 TiO₂ 过程中也起着重要作用. 因此, 当同时向模拟烟气中引入 SO₂ 和 NO 时, 两者之间对于表面羟基的竞争是不可避免的.

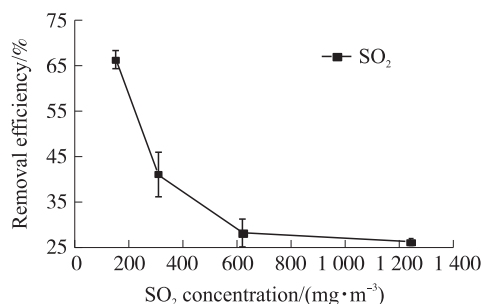


图6 MWCNTs/TiO₂的 R_{SO_2}

Fig.6 R_{SO_2} of MWCNTs/TiO₂

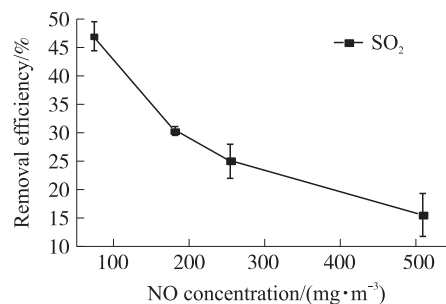
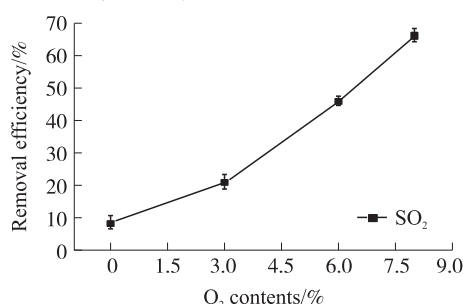
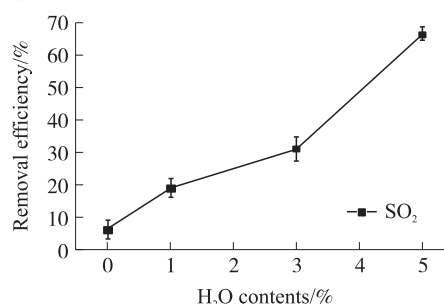


图7 NO存在时MWCNTs/TiO₂的 R_{SO_2}

Fig.7 R_{SO_2} of MWCNTs/TiO₂ with NO

大量研究已证实 O₂ 和 H₂O 在光催化氧化中的显著作用. 图 8 表明, 以 MWCNTs/TiO₂ 作为光催化剂时, 在较高的含氧量 8% 情况下, SO₂ 去除率为 66%, 但在无 O₂ 时, SO₂ 去除率仅为 6%. 在图 9 中, 随着烟气中 H₂O 含量由 0% 增至 5%, SO₂ 的去除率由 9% 增加至 66%. 上述结果进一步证实了 O₂ 和 H₂O 有利于去除 SO₂, 其主要原因在于 O₂ 和 H₂O 的电荷清洁剂特性. O₂ 和 H₂O 易于结合光生电子和空穴, 有助于电子

空穴对分离.同时,形成的 O_2^- 和 $\cdot OH$ 可参与 UV 照射下的光催化反应.根据 Liang 等的研究报道,在光催化反应中,考虑到 O_2 与电子反应相对较慢,因此 O_2^- 的形成是速率控制步骤.因此,光催化能力的增强随着 O_2 的增加而有所调整.相对于 O_2 , H_2O 在光催化氧化中的多重角色受到更为广泛的关注. H_2O 与光催化剂表面羟基的形成有关.羟基不仅如前文所述是 SO_2 的吸附点,同时也是 H_2O 的吸附点,吸附的 H_2O 可以形成更多羟基.此外,羟基通过捕获光生空穴提供反应点,形成的羟基自由基可以氧化 SO_2 .并且, H_2O 有助于抑制光催化剂失活.在光催化氧化过程中, TiO_2 表面形成亚硫酸盐,根据 Ao^[22] 等的研究,亚硫酸盐和硝酸盐的堆积堵塞了 TiO_2 的吸附点从而抑制了 SO_2 和 NO 的氧化,因而发生了催化剂失活.当 H_2O 存在时,被吸附的光催化产物(包括亚硫酸盐和硫酸盐)可以转变成溶解的光催化产物,从而有利于光催化剂的自清洁. Henderson 等人的研究发现过多的 H_2O 可在催化剂表面形成水层,从而阻止目标分子在光催化剂表面扩散.本研究中并未发现随着 H_2O 含量增加而产生的负效应,其可能的原有是含水量在 0%~5% 范围内时不足以在光催化剂表面形成水层.另一方面,也可能是与 SO_2 在水中的溶解度有关. Zhao^[23] 等的研究表明 H_2O 含量的增加对去除 SO_2 无影响,但在相同含水量范围内却可观察到其对于去除 NO 的负效应, Zhao^[23] 认为产生不同的结果是由于 SO_2 相对于 NO 具有更好的水溶解性,即使光催化剂表面形成了水层, SO_2 因其可溶于水的特性也能够扩散至吸附点位.

图8 O_2 含量对 R_{SO_2} 的影响Fig.8 Effect of O_2 content on R_{SO_2} 图9 H_2O 含量对 R_{SO_2} 的影响Fig.9 Effect of H_2O content on R_{SO_2}

为研究掺杂 Mn 与光催化反应之间的关系,分别以 TiO_2 、 $MWCNTs/TiO_2$ 和掺杂锰含量 0.5~3% 的 $MW-CNTs/Mn-TiO_2$ 作为光催化剂,进行脱硫实验.模拟烟气含 155 mg/m^3 SO_2 、8% O_2 、5% H_2O 和 N_2 .由图 10 可见,以 TiO_2 作为光催化剂时脱硫效率最低, SO_2 去除率 R_{SO_2} 为 46%; $MWCNTs$ 存在时, R_{SO_2} 提升至 66%. $MW-CNTs/TiO_2$ 对去除 SO_2 的具有积极作用其原因可能在于光催化剂的内部和外部结构得到改善.当 TiO_2 与 $MWCNTs$ 耦合时, $Ti-O-C$ 键使两者之间紧密联结,从而为电子从 TiO_2 转移至 $MWCNTs$ 提供了可能.电子直接转移有效延长了电子寿命^[17].另外,上述 XRD 分析证实了 $MWCNTs/TiO_2$ 相对于纯 TiO_2 具有较小的微晶大小.根据 Devi 等的研究报道,在电荷复合可能的主要途径中,体复合占主导地位.由于 TiO_2 具有更大的微晶体积,使得扩散途径中电子空穴对复合机会更多.因而,与纯 TiO_2 相比, $MWCNTs/TiO_2$ 能使更多的电子和空穴成功扩散至光催化剂表面.在所有的测试样品中,可发现 $MWCNTs/Mn-TiO_2$ 可有效提高 SO_2 去除效率, R_{SO_2} 可高达 69%.但越高的 Mn 掺杂

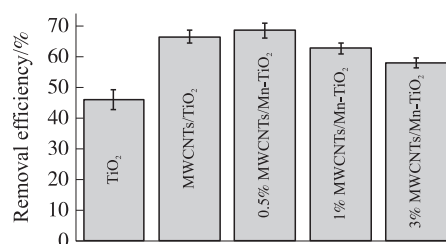


图10 各催化剂脱硫效率对比图

Fig.10 Desulfurization efficiency comparison chart of each catalyst

量则会导致光活性降低.掺杂 0.5% Mn 的 $MWCNTs/Mn-TiO_2$ 的光活性提高可能由多种因素决定.在上述 XRD 分析中发现,与纯 TiO_2 或 $MWCNTs/TiO_2$ 相比,掺杂 Mn 的光催化剂的微晶体积减小,使得电子及空穴的扩散路径更长,抑制了体复合.根据 Xue^[18] 等人的研究报道,当在 TiO_2 中掺杂 Mn 时,表面缺陷会增加. XPS 分析也证实了但 Ti^{4+} 部分转换为 Ti^{3+} 时催化剂存在表面缺陷.表面缺陷不仅可作为 SO_2 的吸附点,而且也是电荷的捕获点,可提高电子空穴分离效率.此外, TiO_2 基质中的掺杂物可同时捕获电子和空穴. Mn^{2+} 捕获电子和空穴从而形成 $Mn^{(n-1)+}$ 和 $Mn^{(n+1)+}$,电子和空穴产生超氧化物或羟基自由基.捕获过程有助于电荷转移并提高了光活性.由于 Mn 掺杂量越高导致捕获点之间的平均距离减小,从而有利于电

子空穴对复合,因此 1% Mn 和 3% Mn 掺杂量的 MWCNTs/Mn-TiO₂ 对于 SO₂ 去除率 R_{SO_2} 有负作用为合理现象. 因此,相对于 0.5% MWCNTs/Mn-TiO₂,掺杂 1%和 3% Mn 的 MWCNTs/Mn-TiO₂上形成的电子空穴对较少.

3 结语

本研究通过溶胶凝胶法合成 MWCNTs/TiO₂ 和 MWCNTs/Mn-TiO₂,并通过 TEM、XPS、XRD 和 DRS 技术分析其特性. 研究结果显示 MWCNTs 可被 TiO₂ 包裹, XRD 分析表明 MWCNTs/Mn-TiO₂ 主要由锐钛矿相 TiO₂ 构成. 通过掺杂 Mn 可使 TiO₂ 的晶体结构更加稳定. 与纯 TiO₂ 相比, MWCNTs/TiO₂ 的微晶大小减小至 11 nm,并且会随着掺杂的 Mn 含量提高而进一步减小. DRS 分析表明掺杂 Mn 的催化剂其吸附带向长波长区域转移,掺杂 0.5% Mn 的 MWCNTs/Mn-TiO₂ 具有最佳的光学性能,在本研究的光催化氧化 SO₂ 实验中,以 0.5% MWCNTs/Mn-TiO₂ 作为催化剂可获得 69%的最佳脱硫效率. 引入 MWCNTs 可提供更多的电荷转移路径. 通过掺杂 Mn 以形成电子和空穴的捕获点位,可从而提高光催化性能. 当 NO 存在的时,由于 NO 与 SO₂ 对于吸附点的竞争,会使得脱硫效率降低. 而但 O₂ 和 H₂O 存在时,则因 O₂⁻和·OH 的形成对脱硫具有促进作用. 此外, H₂O 可将吸附于 TiO₂ 内的污染物转变为可溶产物从而起到 TiO₂ 自我清洁的作用.

[参考文献](References)

- [1] SCHREIFELS J J, FU Y, WILSON E J. Sulfur dioxide control in China: policy evolution during the 10th and 11th five-year plans and lessons for the future[J]. Energy policy, 2012, 48: 779-789.
- [2] PILLAI K C, CHUNG S J, RAJU T, et al. Experimental aspects of combined NO_x and SO₂ removal from flue-gas mixture in an integrated wet scrubber-electrochemical cell system[J]. Chemosphere, 2009, 76(5): 657-664.
- [3] LIU Y X, ZHANG J, SHENG C D, et al. Simultaneous removal of NO and SO₂ from coal-fired flue gas by UV/H₂O₂ advanced oxidation process[J]. Chemical engineering journal, 2010, 162(3): 1 006-1 011.
- [4] JING L Q, XIN B F, YUAN F L, et al. Deactivation and regeneration of ZnO and TiO₂ nanoparticles in the gas phase photocatalytic oxidation of *n*-C₇H₁₆ or SO₂[J]. Applied catalysis A: general, 2004, 275: 49-54.
- [5] SHANG J, ZHU Y F, DU Y G, et al. Comparative studies on the deactivation and regeneration of TiO₂ nanoparticles in three photocatalytic oxidation systems: C₇H₁₆, SO₂, and C₇H₁₆-SO₂[J]. Journal of solid state chemistry, 2002, 166(2): 395-399.
- [6] ZHANG X W, WANG Y Z, LI G T. Effect of operating parameters on microwave assisted photocatalytic degradation of azo dye X-3B with grain TiO₂ catalyst[J]. Journal of molecular catalysis A: chemical, 2005, 237: 199-205.
- [7] YU J G, FAN J J, CHENG B. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO₂ hollow spheres/carbon nanotube composite films[J]. Journal of power sources, 2011, 196(18): 7 891-7 898.
- [8] SAMPAIO M J, SILVA C G, MARQUES R R N, et al. Carbon nanotube-TiO₂ thin films for photocatalytic applications[J]. Catal today, 2011, 161(1): 91-96.
- [9] WANG W D, SERP P, KALCK P, FARIA J L. Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol-gel method[J]. Applied catalysis B: environmental, 2005, 56(4): 305-312.
- [10] WANG H, WANG H L, JIANG W F, et al. Photocatalytic degradation of 2, 4-dinitrophenol (DNP) by multi-walled carbon nanotubes(MWCNTs)/TiO₂ composite in aqueous solution under solar irradiation[J]. Water research, 2009, 43(1): 204-210.
- [11] LIU S, CHEN Y S. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powders doped by Fe unevenly[J]. Catalysis communications, 2009, 10(6): 894-899.
- [12] ZHANG K J, XU W, LI X J, et al. Effect of dopant concentration on photocatalytic activity of TiO₂ film doped by Mn non-uniformly[J]. Central european journal of chemistry, 2006, 4(2): 234-245.
- [13] PENG C, SNOOK G A, FRAY D J, et al. Carbon nanotube stabilised emulsions for electrochemical synthesis of porous nano-composite coatings of poly[3,4-ethylene-dioxythiophene][J]. Chemical communications, 2006, 44: 4 629-4 631.
- [14] SANNINO D, VAIANO V, CIAMBELLI P, et al. Avoiding the deactivation of sulphated MnO_x/TiO₂ catalysts in the photocatalytic cyclohexane oxidative dehydrogenation by a fluidized bed photoreactor[J]. Applied catalysis A: general, 2011, 394: 71-78.
- [15] GAO B, CHEN G Z, PUMA G L. Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional

- and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity application[J]. Applied catalysis B: environmental, 2009, 89(3-4):503-509.
- [16] GRACIEN E B, SHEN J N, SUN X R, et al. Photocatalytic activity of manganese, chromium and cobalt-doped anatase titanium dioxide nanoporous electrodes produced by re-anodization method[J]. Thin solid films, 2007, 515(13):5 287-5 297.
- [17] HUANG B C, YANG Y, CHEN X S, et al. Preparation and characterization of CdS-TiO₂ nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes[J]. Chemical communications, 2010, 11(9):844-847.
- [18] XUE X X, JI W, MAO Z, et al. Effects of Mn doping on surface enhanced Raman scattering properties of TiO₂ nanoparticles [J]. Spectrochimica acta part A molecular & biomolecular spectroscopy, 2012, 95:213-217.
- [19] WANG H Q, WU Z B, ZHAO W R, et al. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO₂ loading on woven glass fabric [J]. Chemosphere, 2007, 66(1):185-190.
- [20] LI S C, JACOBSON P, ZHAO S L, et al. Trapping nitric oxide by surface hydroxyls on rutile TiO₂(110)[J]. The Journal of physical chemistry C, 2012, 116(2):1 887-1 891.
- [21] LIANG H C, LI X Z, YANG Y H, et al. Effects of dissolved oxygen, pH, and anions on the 2,3-dichlorophenol degradation by photocatalytic reaction with anodic TiO₂ nanotube films[J]. Chemosphere, 2008, 73(5):805-812.
- [22] AO C H, LEE S C, ZOU S C, et al. Inhibition effect of SO₂ on NO_x and VOCs during the photodegradation of synchronous indoor air pollutants at parts per billion(ppb)level by TiO₂[J]. Applied catalysis B: environmental, 2004, 49(3):187-193.
- [23] ZHAO Y, ZHAO L, HAN J, et al. Study on method and mechanism for simultaneous desulfurization and denitrification of flue gas based on the TiO₂ photocatalysis[J]. Science in China, 2008, 51(3):268-276.

[责任编辑:陈 庆]