

固溶体光催化剂 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 催化降解 2,4-DCP 及其机制分析

蒋清梅¹, 周颖², 张延², 代朋², 李园园^{2*}

(1. 重庆化工职业学院化学工程学院, 重庆 400020;

2. 重庆第二师范学院生物与化学工程学院, 重庆 400067)

摘要: 采用固相法制备了不同烧结温度的 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 样品, 旨在研究其紫外光催化降解 2,4-二氯苯酚 (2,4-DCP) 的能力, 其中, 900℃ 烧结得到的 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LTMO-900) 展现出优越的光催化性能, 在紫外光照射下, 仅 30 min 内其对 2,4-DCP 的降解率为 94.46%。漫反射 (UV-Vis DRS) 证实了 Mn 掺杂显著增强了材料的光吸收能力。莫特肖特基曲线 (Mott-Schottky) 和阻抗 (EIS) 测试表明, LTMO-900 具有更正的价带电位和更优异的光生载流子分离效率。自由基捕获实验确定空穴 (h^+) 和超氧阴离子自由基 (O_2^-) 是降解过程的主要活性物种。基于密度泛函理论 (DFT) 计算表明 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 为半导体, 光学吸收带隙约 1.79 eV; 价带顶主要由 Mn-3d 和 O-2p 轨道贡献, 导带底主要由 Mn-3d、Ti-3d 及 O-2p 轨道贡献, 揭示了光生载流子的来源与迁移机制。

关键词: Li_2TiO_3 ; Li_2MnO_3 ; 固溶体; 光催化降解; 理论计算

中图分类号: O64

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)07-0165-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.029

Solid solution photocatalyst $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ for degradation of 2,4-DCP and mechanism analysis

JIANG Qing-mei¹, ZHOU Ying², ZHANG Yan², DAI Peng², LI Yuan-yuan^{2*}

(1. School of Chemical Engineering, Chongqing Chemical Industry Vocational College, Chongqing 400020, China;

2. School of Biological & Chemical Engineering, Chongqing University of Education, Chongqing 400067, China)

Abstract: $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ samples sintered at different temperatures were prepared via a solid-phase method, and their photocatalytic performance in degrading 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) under UV light was investigated. Photocatalytic experiments revealed that $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ sintered at 900℃ (LTMO-900) exhibited superior photocatalytic activity, achieving a 94.46% degradation rate of 2,4-DCP within 30 min under UV irradiation. UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) confirmed that Mn doping significantly enhanced the light absorption capacity of the material. Mott-Schottky and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses indicated that LTMO-900 possessed a more positive valence band potential and higher efficiency in photogenerated charge carrier separation. Radical scavenging experiments revealed that holes (h^+) and superoxide radicals (O_2^-) are the dominant active species in the degradation process. First-principles calculations based on density functional theory (DFT) indicated that $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ is a semiconductor with an optical absorption bandgap of approximately 1.79 eV. The Mn-3d and O-2p orbitals predominantly constitute the valence band maximum, whereas the conduction band minimum is mainly formed by the hybridized states of Mn-3d, Ti-3d, and O-2p orbitals. This electronic structure elucidates the generation and migration mechanisms of the photogenerated charge carriers.

Key words: Li_2TiO_3 ; Li_2MnO_3 ; solid solution; photocatalytic degradation; theoretical calculations

2,4-二氯酚 (2,4-DCP) 在工业和商业上的重要性与其作为除草剂原料以及用于生产其衍生物以生成杀菌剂、微生物剂、杀虫剂、土壤消毒剂、药品稳定剂和防蛀木材防腐剂等产品有关。过度使用这种化合物导致其被散布, 并污染各种水体以及地下水, 在其中以相当浓度积累, 引发严重的生态和公共卫生问题。对人类健康的有害影响包括皮肤刺激、晕

厥、贫血、发绀、虚弱、水肿、抽搐、昏迷和死亡。这种化合物由于其生物体内的高毒性、生物富集性以及被怀疑的致癌性和致突变性而被美国环境保护局 (EPA) 认为是优先污染物, 这种毒性甚至不是剂量相关的, 而是依赖于暴露和易感性^[1]。

传统的去除诸如 2,4-DCP 等持久性有机化合物的水处理技术, 如吸附、凝聚、絮凝、沉淀或生物过

收稿日期: 2025-09-12; 修回日期: 2026-04-30

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目 (KJQN202104505); 重庆第二师范学院“启智”众创空间大学生创业孵化项目 (ZC202419)

作者简介: 蒋清梅 (1985-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为环境化工, jqmei123@163.com; 李园园 (1985-), 女, 博士, 教授, 研究方向为无机材料的设计与合成及光催化, 通讯联系人, liyy@cque.edu.cn。

滤,尽管高效,但其缺点在于通过改变其基质来集中污染物^[2-5]。目前,先进氧化过程已经成为水处理的重要方法,因为它们已被证明在消除危险污染物方面效率高,大多数情况下通过产生活性氧化剂如羟基自由基、超氧化物和光生电子-空穴对,实现将污染物矿化为无毒的无机化合物、CO₂ 和水。主要的先进氧化过程包括直接臭氧氧化、均相和异相催化氧化,以及光催化氧化,后者由于其低运行成本、无毒性和污染物降解效率而引起了最多的科学关注,被视为处理受有机化合物污染的水的可行替代方法^[6-9]。2,4-二氯酚降解过程的局限性在于它是一种难以降解的分子,许多过程仅部分去氯化该分子,使酚成为中间产物,而酚仍被视为有毒化合物^[10]。

目前,已经采用了多种方法,包括物理、化学和生物方法及其组合,用于降解氯酚类化合物。例如, Ghobashy 等^[11]合成了一种交联聚苯乙烯有机凝胶,在石油废水回收处理中展示了对所有氯酚类化合物(>99%)具有较高吸附亲和性的优点,并且具有良好的稳定性和重复利用性。尽管物理方法的效率较高,但污染物不能完全降解。在各种化学方法中,光催化被认为是降解氯酚类化合物最高效的方法之一,因为在足够的光照下可以产生许多具有强氧化还原能力的活性物种,包括羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧阴离子自由基(O_2^-)和光生空穴(h^+)^[12]。Wang 等^[13]证明了由 Fe₂O₃/聚苯乙烯复合纤维产生的 $\cdot\text{OH}$ 使得4-CP 的高效降解达到 96.2%。Alaif 等^[14]在真实乳品废水中制备了一种高效的可见光活性 CuO-GO/TiO₂,用于2-氯酚和复杂芳香化合物的分解,结果显示在 27 d 内总化学需氧量(tCOD)显著降低,从 12,747 mg/L 降至 134.8 mg/L。以上报告结果表明,光催化法对氯酚废水处理是有效的。

迄今为止,已经探索了多种方法来制备 Li₂TiO₃ 粉末,包括固态反应、水热法、溶胶-凝胶法和溶液燃烧合成^[15-18]。传统上, Li₂TiO₃ 是通过固态反应法使用 Li₂CO₃ 和 TiO₂ 作为起始材料制备的。这种方法具有诸多明显优点,如操作简单、节能省费、无需溶剂,因此适合大规模生产。由于 Mn⁴⁺(0.67 Å)的离子半径与 Ti⁴⁺(0.68 Å)相似,并且具有相同的配位数 6,因此 Mn 可能是替代 Ti 的首选候选物。此外,一些理论和实验研究表明,将 Mn 置换到 Ti 位置会通过降低导电最小值来缩小带隙,这可能是实验证明 Mn 掺杂 Li₂TiO₃(Li₂Ti_{0.5}Mn_{0.5}O₃-900)吸收

边缘出现明显红移的原因^[19]。此外,并没有发现在光催化降解有机污染物的研究工作。由此,通过高温固相法合成 Li₂Ti_{0.5}Mn_{0.5}O₃,通过调控反应温度与反应时间,得到了一系列的 Li₂Ti_{0.5}Mn_{0.5}O₃ 样品,并将其用于光催化降解 2,4-DCP。结果表明,900℃ 烧结 10 h 的 Li₂Ti_{0.5}Mn_{0.5}O₃ 在紫外灯下 30 min 内,其光催化降解率可达 94.46%。自由基捕获实验表明 h^+ 和 O_2^- 为降解过程的主要活性物质。本工作为开发高效的光催化材料以应对环境污染问题提供了重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

碳酸锂(Li₂CO₃,纯度 99.90%,厂家:阿拉丁),碳酸锰(MnCO₃,纯度 99.95%,厂家:阿拉丁),二氧化钛(TiO₂,纯度 99.0%,厂家:科龙),2,4-二氯苯酚(2,4-DCP,纯度>98%,厂家:麦克林),对苯醌(P-BQ,纯度 97.0%,厂家:麦克林),乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na,纯度 99.5%,厂家:科龙),叔丁醇(TBA,纯度 99.0%,厂家:科龙)。

合成的光催化剂的晶体结构通过粉末 X 射线衍射仪(PXRD, PANalytical X'Pert Powder, 荷兰)进行表征。样品的微观形貌与结构分别借助扫描电子显微镜(SEM, Quattro S, 赛默飞世尔公司, 美国)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, Talos F200S, Thermo Fisher Scientific, 荷兰)进行观测。采用 UV-Vis-NIR 光谱仪(UV-Vis DRS, UV-2700i, 岛津, 日本)采集紫外-可见漫反射光谱,并使用 BaSO₄ 作为参比基准。所有电化学测试均在中国江苏东华 DH7006 型电化学工作站上完成。采用高效液相色谱(HPLC, 1260, Agilent, 美国)测定溶液中 2,4-DCP 的浓度,其检测波长为 282 nm,以甲醇/水(体积比 80:20)为流动相,流速控制为 1 mL/min,色谱柱柱温维持在 30℃。

1.2 光催化剂 Li₂Ti_{0.5}Mn_{0.5}O₃ 样品的制备

采用固相烧结法制备不同烧结温度和时间 Li₂Ti_{0.5}Mn_{0.5}O₃。以 LTMO-900 的合成为例:按化学计量比称取 6 mmol Li₂CO₃、3 mmol TiO₂ 及 3 mmol MnCO₃,加入适量无水乙醇作为分散介质,于玛瑙研钵中研磨 40 min 使其混合均匀。随后将混合粉末转移至坩埚中,置于高温马弗炉内,在 900℃ 下烧结 10 h。反应结束后,使样品随炉冷却至室温,即可得到目标产物。依此方法,在 800、850、950℃ 下烧结 10 h 所制得的样品分别标记为 LTMO-800、LTMO-

850 和 LTMO-950。

1.3 光催化实验

为评估 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的光催化性能, 在 500 W 汞灯紫外光光源照射下, 以 2,4-二氯苯酚 (2,4-DCP) 作为目标降解物进行实验。具体步骤为: 向 15 mg/L 的 2,4-DCP 溶液中投加 50 mg 催化剂, 在黑色玻璃箱中搅拌 1 h, 达到吸附-脱附平衡。反应过程中通过循环冷凝水维持反应体系处于室温状态, 光源距液面高度恒定 20 cm。光照开始后, 每间隔 5 min 取样 2 mL, 经 0.22 μm 尼龙膜过滤去除固体催化剂, 并采用高效液相色谱 (HPLC) 测定 2,4-DCP 的色谱峰面积, 以分析其浓度变化。为鉴别光催化反应中的主要活性物种, 分别在光照前向溶液中添加 0.1 mL 叔丁醇 (TBA)、1 mmol 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 和 0.1 mmol 对苯醌 (P-BQ) 作为 $\cdot\text{OH}$ 、 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的淬灭剂, 其余实验流程与上述光催化实验一致。

1.4 电化学测试

本实验采用 DH7000 型电化学工作站, 在标准三电极体系下进行测试。该体系中, 铂片 (Pt) 为对电极, 甘汞电极为参比电极, 负载 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的导电玻璃为工作电极。油墨的配制过程如下: 将 10 mg 光催化剂分散在 240 μL 去离子水、250 μL 无水乙醇和 10 μL Nafion 溶液组成的混合溶剂中, 超声处理 30 min。随后, 取 10 μL 油墨滴涂在导电玻璃表面, 滴涂面积为 0.5 cm^2 , 并于室温下干燥成膜。电化学测试的电解液均为 0.2 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液, 其中莫特肖特基曲线测试频率设定为 500、1 000、1 500 Hz。

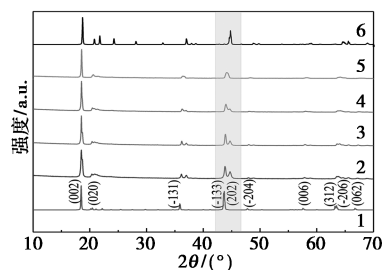
1.5 理论计算

本研究基于密度泛函理论 (DFT), 采用 Vienna ab initio Simulation Package (VASP) 中的投影缀加平面波 (PAW) 方法进行第一性原理计算^[20]。Kohn-Sham 波函数通过平面波基组展开, 截断能设为 600 eV。几何结构优化使用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函^[21]。所有原子均充分弛豫, 直至原子间最大作用力低于 0.01 eV/ $\text{\AA}$ 。采用 Monkhorst-Pack 方法对布里渊区进行采样, k 点网格密度设置为 $11 \times 6 \times 10$ ^[22]。 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 中 Mn 掺杂浓度为 50%, 即在 Li_2TiO_3 结构中有一半的 Ti 原子被 Mn 原子替代。采用反铁磁构型进行结构优化并计算其电子结构。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构

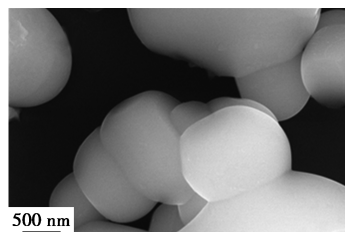
图 1 为不同烧结温度的 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的 XRD 图谱。 Li_2TiO_3 和 Li_2MnO_3 为单斜相, 空间群为 $C2/c$ 。图 1 中 Li_2TiO_3 的特征衍射峰对应的 2θ 分别为 18.56°、36.00°、43.77°、47.86°、57.69°、63.54°、66.94°, 与单斜相 Li_2TiO_3 晶面 (002)、(-131)、(-133)、(-204)、(006)、(312) 和 (062) 相匹配 (标准 JCPDF 编号: 33-0831)^[23]。即使 Mn^{4+} 掺杂 Li_2TiO_3 , $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的结构仍保持不变。改变烧结温度, $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的特征峰均在母体 Li_2TiO_3 和 Li_2MnO_3 的特征峰之间。当烧结温度为 950°C 时, 在 43.74° 附近的特征峰逐渐由 2 个峰融合为单峰。由此表明 LTMO-800、LTMO-850 和 LTMO-900 的样品为 Li_2TiO_3 和 Li_2MnO_3 的混合相, 但是当烧结温度为 900°C 时, 在 44° 附近的特征峰强度在减小, 且在向 43° 附近的特征峰融合, 说明在该温度条件下, Mn 元素部分掺杂在 Li_2TiO_3 中。在烧结温度为 950°C 时 44° 的特征峰为单峰, 说明 LTMO-950 是 Mn 掺杂 Li_2TiO_3 的样品。



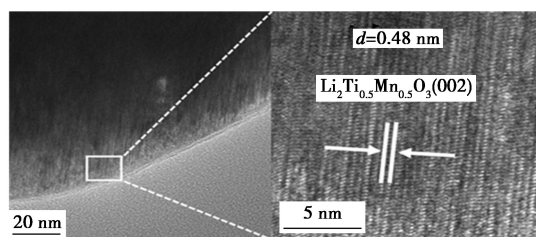
1— Li_2TiO_3 (PDF#33-0831); 2—LTMO-800; 3—LTMO-850; 4—LTMO-900; 5—LTMO-950; 6— Li_2MnO_3 (PDF#73-0152)

图 1 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ XRD 图谱

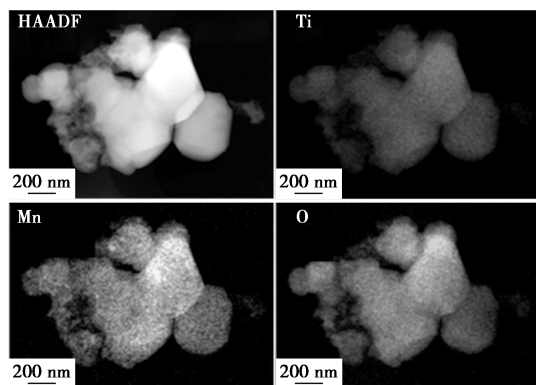
为了清晰地观察样品的形貌, 对样品进行了扫描电镜显微结构表征。从图 2(a) 可知, 所制备的光催化剂 LTMO-900 表现出不规则的颗粒状形貌, 这可能是由其固有的晶体结构决定的。图 2(b) 为 LTMO-850 的高分辨率 TEM 图像, 可以观察到点阵



(a) SEM



(b) HRTEM



(c) HAADF-STEM 及 EDS 元素分析图

图 2 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的结构表征结果

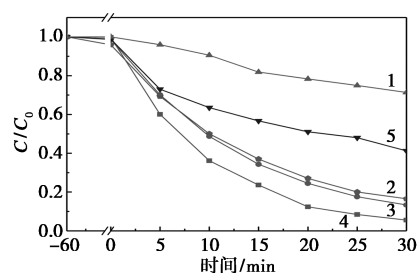
间距约为 0.48 nm 对应于 (002) 点阵面。EDS 图及相应元素映射图表明元素 Ti、Mn 和 O 在制备的样品中分布均匀[图 2(c)]。

2.2 光催化实验

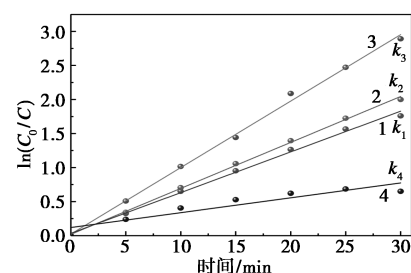
在 500 W 汞灯照射下评估 2,4-DCP 溶液的光降解,以研究不同烧结温度的 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的光催化活性。从图 3(a) 和图 3(c) 可知,空白实验表明,在光照 30 min 后 15 mg/L 2,4-DCP 的自降解率约为 28.64%。当向污染物溶液中加入催化剂后,光催化效率大幅上升。然而发现不同烧结温度的 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 对 2,4-DCP 的降解有差异,在相同条件下,900℃ 烧结的 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 在 30 min 内对 2,4-DCP 的光降解效果最优,降解率为 94.46%。光降解动力学过程可以进一步由 Langmuir-Hinshelwood 模型描述,假设光催化反应遵循伪一阶模型^[24],如式(1)所示。

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (1)$$

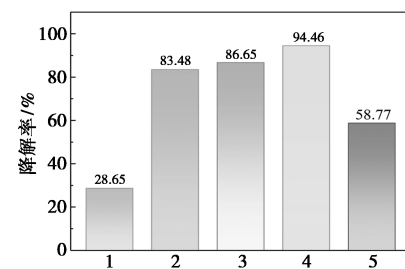
式中, C_0 和 C 分别为 2,4-DCP 溶液的初始和瞬时浓度, mg/L; k 为表观速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min。由图 3(b) 和图 3(d) 可知, LTMO-800、LTMO-850、LTMO-900 和 LTMO-950 的拟合动力学常数分别为 0.059 81、0.067 52、0.097 68 min^{-1} 和 0.021 84 min^{-1} 。综上,表明烧结温度会影响 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的光催化性能。

1—空白;2—LTMO-800;3—LTMO-850;4—LTMO-900;
5—LTMO-950

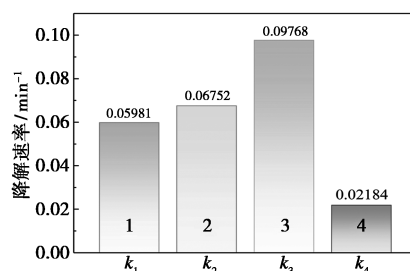
(a) 光降解曲线

1—LTMO-800;2—LTMO-850;3—LTMO-900;
4—LTMO-950

(b) 准一级反应动力学拟合曲线

1—空白;2—LTMO-800;3—LTMO-850;4—LTMO-900;
5—LTMO-950

(c) 降解率曲线



1—LTMO-800;2—LTMO-850;3—LTMO-900;4—LTMO-950

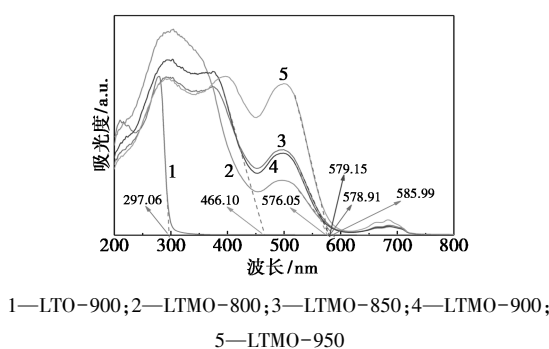
(d) 一阶动力学常数

图 3 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 光降解 2,4-DCP 分析

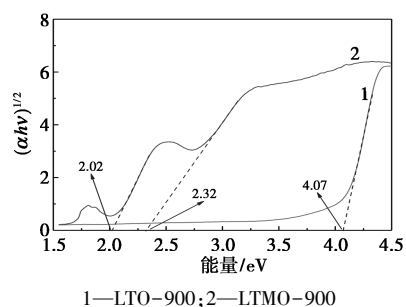
2.3 光谱分析

用紫外-可见吸收分光光度法测定了不同烧结温度 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的光学性质。如图 4(a) 所示,光谱发生了红移和光吸收系数的增大,说明 Mn 掺杂导致样品的光吸收增强。此外,值得注意的是烧

结温度使得 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的光吸收有所差异。当烧结温度为 800、850℃ 和 900℃ 时,在紫外光和可见光区域下都具有良好的光吸收。 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 都有 2 个主要的吸收边,LTMO-800、LTMO-850、LTMO-900 和 LTMO-950 的吸收波长为 585.99、579.15、576.05、589.1 nm。图 4(b) 为 LTO-900 和 LTMO-900 对应的 $(\alpha h\nu)^{0.5}$ 与 $h\nu$ 关系曲线图。LTO-900 的禁带宽度为 4.07 eV,而 LTMO-900 的两个禁带宽度分别为 2.02 eV 和 2.32 eV,这两个禁带宽度与图 4(a) 中 LTMO-900 的两个吸收边对应。



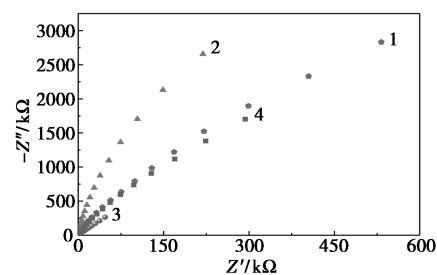
(a) 紫外-可见漫反射光谱

(b) 基于 Tauc 公式的 $(\alpha h\nu)^{0.5}-h\nu$ 关系曲线图 4 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的光谱分析

2.4 电化学表征

良好的光催化剂应具有高电荷转移率和光激发空穴和电子的低复合率。采用电化学阻抗研究了催化剂的电荷转移阻力动力学。图 5 显示了不同烧结温度的 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的电化学阻抗。当烧结温度为 800、850、900℃ 时, $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 为 Li_2TiO_3 与 Li_2MnO_3 的混合相,从图中可以发现 LTMO-900 的弧半径最小,说明这三者中 LTMO-900 的电荷分离能力最强,这对应这三者中 LTMO-900 的光催化效果最优。当烧结温度为 900、950℃ 时,LTMO-900 的弧半径要小得多,这说明它比 LTMO-950 具有更高的电荷转移率,这与光催化结果相符合,同时也表明 Li_2TiO_3 与 Li_2MnO_3 的混合相较 50% Mn 掺杂

Li_2TiO_3 更利于光催化降解 2,4-DCP。



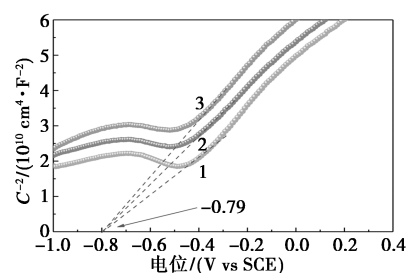
1—LTMO-800; 2—LTMO-850; 3—LTMO-900; 4—LTMO-950

图 5 不同烧结温度的 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的阻抗图

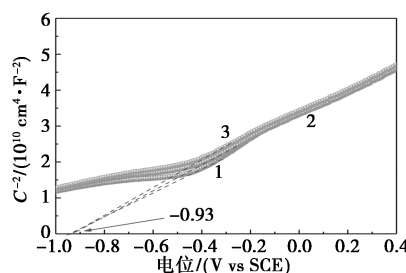
电化学莫特肖特基测试用来确定 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的带边位置。如图 6 所示,该图的正斜率表明 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 表现出 n 型半导体行为的特征,在饱和甘汞电极 (SCE) 下,LTMO-800、LTMO-850、LTMO-900 和 LTMO-950 的平带电位分别约为 -0.79、-0.93、-0.73 V 和 -0.77 V (vs. SCE, pH = 7)。在 pH = 7 下,标准氢电极 (NHE) 电位的校准值由式 (2) 所得:

$$E_{\text{NHE}} = E_{\text{SCE}} + E_{\text{SCE}}^0 \quad (2)$$

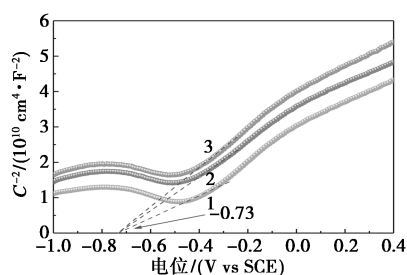
式中, E_{SCE}^0 的值为 0.241 2 V, E_{SCE} 是在 pH 为 7 时得到的实验值。根据公式 (2),校正后 LTMO-800、LTMO-850、LTMO-900 和 LTMO-950 的平带电位分别为 -0.55、-0.69、-0.49、-0.53 V (vs. NHE, pH = 7)。通常 n 型半导体的导带电位比平带电位低 0.1。因此,LTMO-800、LTMO-850、LTMO-900 和 LTMO-950 的导带值 E_{CB} 分别约为 -0.65、-0.79、-0.59、-0.63 V (vs. NHE, pH = 7)。



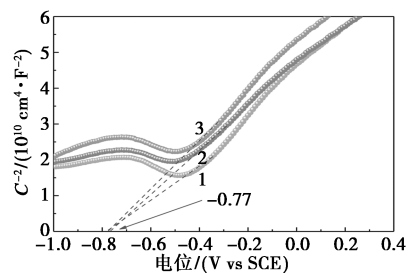
(a) LTMO-800



(b) LTMO-850



(c) LTMO-900



(d) LTMO-950

1—500 Hz; 2—1 000 Hz; 3—1 500 Hz

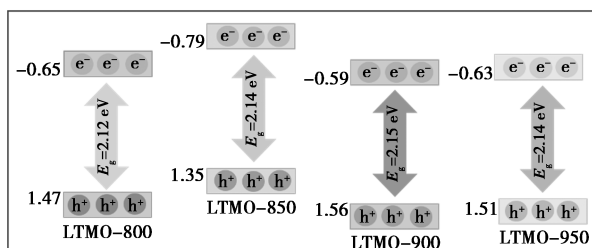
图6 莫特肖特基曲线

半导体的带隙和价带可以通过经验公式(3)、(4)获得。

$$E_g = 1240/\lambda \quad (3)$$

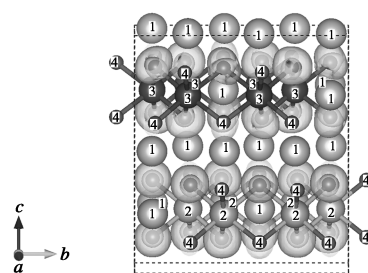
$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (4)$$

式中, λ 为吸收波长, nm; E_g 为禁带宽度, eV。根据经验公式(3)计算出 LTMO-800, LTMO-850, LTMO-900 和 LTMO-950 的带隙为 2.12、2.14、2.15、2.14 eV。通过经验公式(4)计算出 LTMO-800, LTMO-850, LTMO-900 和 LTMO-950 的 E_{VB} 分别为 1.47、1.35、1.56、1.51 eV。不同烧结温度的 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的能级排列如图7所示。由图7可知 LTMO-900 的价带更正, 具有更强的氧化能力。

图7 不同烧结温的 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的能级排列

2.5 理论计算

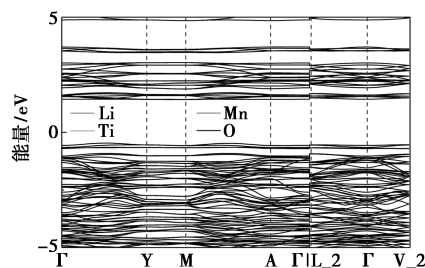
图8显示了 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的电子局域化函数。ELF决定了电子在晶体中的局域化程度, 考虑了晶体中泡利排斥的局部影响。如图8所示, 球形电荷密度主要分布在 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 中的 O 原子上。相反, 在 Li、Mn 和 Ti 原子周围几乎没有价电荷密度。这表明 Li—O、Mn—O 和 Ti—O 都是离子化学键。



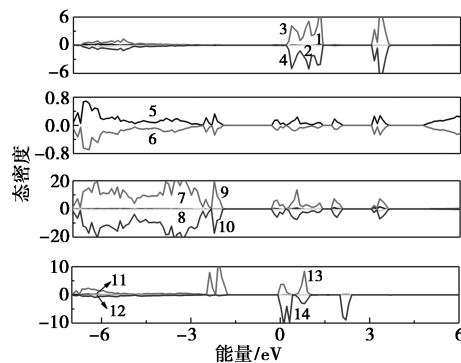
1、2、3、4 分别代表 Li、Ti、Mn 和 O 原子

图8 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的电子局域函数(等值面值: 0.6 born^{-3})

图9给出的是 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的电子能带图。能带结构分析表明, $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 是一种半导体材料, 其理论计算得到的光学带隙约为 1.79 eV, 略小于由紫外-可见漫反射光谱测得的实验值, 该差异主要源于计算泛函本身的近似性。进一步观察发现, 该材料的价带顶位于 Γ -Y 点, 而导带底位于 M 点, 表明 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 属于间接带隙半导体。间接带隙特性有助于抑制光生电子-空穴对的复合, 从而提高光催化反应的效率。光催化与价带顶与导带底的电子密度密切相关。

图9 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 能带图

为深入探究能带边缘的原子轨道组成, 进一步计算并分析了材料的电子态密度(DOS)。图10展



1—Ti-4s-up; 2—Ti-4s-down; 3—Ti-3d-up; 4—Ti-3d-down;
5—Li-s-up; 6—Li-s-down; 7—O-2s-up; 8—2s-down;
9—O-2p-up; 10—O-2p-down; 11—Mn-4s-up;
12—Mn-4s-down; 13—Mn-3d-up; 14—Mn-3d-down

图10 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的原子投影态密度图

示了反铁磁构型下的态密度分布。由图可知,价带顶附近的态密度主要来自于 Mn-3d 轨道的自旋向上态以及 O-2p 轨道的自旋向上与向下态;而导带底则主要由 Mn-3d、Ti-3d 和 O-2p 轨道的自旋向上及向下分量共同构成。尽管体系总磁矩为零,但 Mn、Ti 与 O 原子之间的轨道杂化诱导产生了局部净自旋,表明 Mn 的掺杂引入了局域磁矩。在光激发过程中,光生空穴主要源于 Mn—O 的成键杂化轨道,而光生电子则主要来自于 Mn—O 和 Ti—O 的反键轨道。

2.6 光催化机制

为探究 LTM0-900 在光催化降解 2,4-DCP 过程中的反应机理,进行了自由基捕获实验。从图 11 结果可以看出,当体系分别加入 0.1 mL TBA、0.1 mmol P-BQ 及 1 mmol EDTA-2Na 后,2,4-DCP 的光催化降解效率依次下降至 89.98%、55.96% 和 27.01%。与未加捕获剂的对照组相比,降解率分别降低了约 4.48%、38.50% 和 67.45%,说明空穴 (h^+)、超氧自由基 (O_2^-) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 均为光催化过程中的活性物种,其作用重要性依次增强。

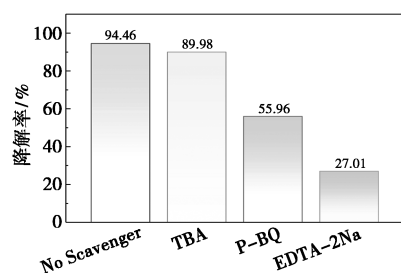


图 11 LTM0-900 的光催化降解 2,4-DCP 的捕获实验

基于上述分析表征,提出了 LTM0-900 的光催化降解 2,4-DCP 的机理。通常情况下,涉及半导体光催化氧化降解污染物机制的活性物种有 $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 和 h^+ 。根据图 12 所示,光生电子从导带迁移至材料表面,与吸附的氧气发生还原反应,生成超氧自由基 (O_2/O_2^- : -0.33 eV vs. NHE), 半导体 LTM0-900

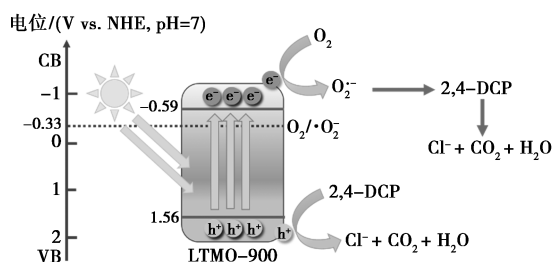


图 12 LTM0-900 光催化降解 2,4-DCP 的机理

的 E_{VB} 和 E_{CB} 分别是 1.73 eV 和 -0.59 eV。当光照时,导带上电子将 O_2 还原为 O_2^- ,而 h^+ 可以直接氧化 2,4-DCP 分子和将 H_2O 氧化为 $\cdot\text{OH}$,这与自由基捕获实验保持一致。

3 结论

通过高温固相法成功制备了 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 固溶体光催化剂,研究了其在不同烧结温度下的光催化性能。XRD 与 HRTEM 结果表明,900℃ 烧结样品 (LTM0-900) 形成了 $\text{Li}_2\text{TiO}_3/\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 两相共存结构,Mn 元素有效掺杂进入晶格,促进界面电荷传输,显著提升载流子分离效率。光电化学测试进一步证实,LTM0-900 具有最小的电荷转移电阻和最正的价带位置,表现出优异的光生电子-空穴对分离与迁移能力。

光催化降解实验表明,LTM0-900 在 30 min 内对 2,4-DCP 的降解率高达 94.46%。自由基捕获实验明确空穴 (h^+) 和超氧自由基 (O_2^-) 为主要活性物种,羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 也参与反应但贡献较小。

DFT 计算揭示了 $\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的能带结构特征:其价带顶主要由 Mn-3d 与 O-2p 轨道杂化构成,导带底则由 Mn-3d、Ti-3d 及 O-2p 轨道共同贡献,这表明光生电子则主要来自于 Mn—O 和 Ti—O 的反键轨道,而光生空穴主要源于 Mn—O 的成键杂化轨道。

本研究为锰基光催化剂的设计提供了新思路,但对实际水体环境的适用性及循环稳定性尚待进一步研究,后续将拓展可见光响应及实际应用验证。

参考文献

- [1] Yuan C, Zhang C, Qi Y, *et al.* 2,4-Dichlorophenol induced feminization of zebrafish by down-regulating male-related genes through DNA methylation [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 189: 110042.
- [2] Foszpańczyk M, Drozdek E, Gmurek M, *et al.* Toxicity of aqueous mixture of phenol and chlorophenols upon photosensitized oxidation initiated by sunlight or vis-lamp [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 34968–34975.
- [3] Soomro F, Memon S, Memon N, *et al.* A new Schiff's base polymer for remediation of phenol, 2-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol from contaminated aqueous systems [J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77: 2367–2383.
- [4] Kuśmierk K, Świątkowski A, Skrzypczyńska K, *et al.* The effects of the thermal treatment of activated carbon on the phenols adsorption [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, 34: 1081–1090.
- [5] 李静, 钟金魁, 谢欣卓, 等. 高级氧化法处理氯酚类污染物的研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2022, 45: 296–305.

- [6] Norouzi F, Javanshir S. Magnetic $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{Sh} @ \text{Cu}_2\text{O}$: An efficient solid-phase catalyst for reducing agent and base-free click synthesis of 1,4-disubstituted-1,2,3-triazoles [J]. *BMC Chemistry*, 2020, 14 (62): 1–19.
- [7] 孙大成, 刘保森, 王永磊, 等. 高级氧化技术降解水中双酚 A 研究进展 [J]. *应用化工*, 2025, 54: 1024–1030.
- [8] Aken P, Broeck R, Degève J, *et al.* The effect of ozonation on the toxicity and biodegradability of 2, 4-dichlorophenol-containing wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 728–736.
- [9] Li X, Zhao W, Zhao J. Visible light-sensitized semiconductor photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol [J]. *Science China Chemistry*, 2002, 45: 421–425.
- [10] Zhang Z, Hu Y, Ruan W, *et al.* Highly improved dechlorination of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution by Fe/Ni nanoparticles supported by polystyrene resin [J]. *Chemosphere*, 2021, 266: 128976.
- [11] Ghobashy M M, Younis S A, Elhady M A, *et al.* Radiation induced in-situ cationic polymerization of polystyrene organogel for selective absorption of chlorophenols from petrochemical wastewater [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 210: 307–315.
- [12] Zhao M, Shi J, Zhao Z, *et al.* Enhancing chlorophenol biodegradation: Using a co-substrate strategy to resist photo- H_2O_2 stress in a photocatalytic-biological reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 255–261.
- [13] Wang J, Li Y, Li Z, *et al.* A novel synthesis of oleophilic Fe_2O_3 /polystyrene fibers by γ -Ray irradiation for the enhanced photocatalysis of 4-chlorophenol and 4-nitrophenol degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 379: 120806.
- [14] Alafif Z O, Anjum M, Kumar R, *et al.* Synthesis of CuO-GO/TiO_2 visible light photocatalyst for 2-chlorophenol degradation, pretreatment of dairy wastewater and aerobic digestion [J]. *Applied Nano-science*, 2019, 9: 579–591.
- [15] Jung C H. Sintering characterization of Li_2TiO_3 ceramic breeder powders prepared by the solution combustion synthesis process [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, 341: 148–152.
- [16] Yu C, Yanagisawa Y, Sumio K, *et al.* Monoclinic Li_2TiO_3 nano-particles via hydrothermal reaction; Processing and structure [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 1901–1908.
- [17] Wu X, Wen Z, Lin B, *et al.* Sol-gel synthesis and sintering of nano-size Li_2TiO_3 powder [J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 837–839.
- [18] Yang H, Kan K, Ouyang J, *et al.* Solvothermal synthesis and optical properties of Mn^{2+} -doped SrTiO_3 powders [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 485: 351–355.
- [19] Xie Y, Wang Q, Gu F, *et al.* The electro-chemical properties and intercalation mechanism of low strain Li_2TiO_3 as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 893: 162348.
- [20] Luo X, Zhu P, Zeng J, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation by the preparation of a stable La-doped FeTiO_3 photocatalyst; Experimental and DFT study [J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63: 14425–14437.
- [21] Xu Y, Xu H, Shan L, *et al.* Photocatalysis meets piezoelectricity in a type-I oxygen vacancy-rich $\text{BaTiO}_3/\text{BiOBr}$ heterojunction; Mechanism insights from characterizations to DFT calculations [J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63: 6500–6513.
- [22] Chen R, Wang Z, Chen S, *et al.* Optimizing intermediate adsorption on Pt sites via triple-phase interface electronic exchange for methanol oxidation [J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63: 4364–4372.
- [23] Tan G, Hu X, Wang S, *et al.* A process for fabrication of Li_2TiO_3 ceramic pebbles with high mechanical properties via non-hydrolytic sol-gel method [J]. *Ceramics International*, 2020, 46: 27686–27694.
- [24] Xie Z, Feng Y, Wang F, *et al.* Construction of carbon dots modified $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Z-scheme photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of tetracycline [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2018, 229: 96–104. ■
-
- (上接第164页)
- [15] Zhao Y, Liu Y, Zhang Z, *et al.* Flower-like open-structured polycrystalline copper with synergistic multi-crystal plane for efficient electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia [J]. *Nano Energy*, 2022, 97: 107124.
- [16] Song Z, Liu Y, Zhong Y, *et al.* Efficient electroreduction of nitrate into ammonia at ultralow concentrations via an enrichment effect [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34 (36): 2204306.
- [17] Wang J, Feng J, Soyol-Erdene T O, *et al.* Electrodeposited NiCoP on nickel foam as a self-supported cathode for highly selective electrochemical reduction of nitrate to ammonia [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 320: 124155.
- [18] Wang Y, Zhang L, Wang C, *et al.* Co-engineering of Fe-Mn nano-clusters with porous carbon for enhanced electrocatalytic ammonia synthesis [J]. *Chemical Communications*, 2025, 61 (22): 4399–4402.
- [19] Luo S, Guo H, Li T, *et al.* Ruthenium-induced hydrolysis effect on Fe_2O_3 nanoarrays for high-performance electrochemical nitrate reduction to ammonia [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 351: 123967.
- [20] Li X, Shen P, Li X, *et al.* Sub-nm RuO_x clusters on Pd metallene for synergistically enhanced nitrate electroreduction to ammonia [J]. *ACS Nano*, 2023, 17 (2): 1081–1090.
- [21] Cui Y, Sun C, Ding G, *et al.* Synergistically tuning intermediate adsorption and promoting water dissociation to facilitate electrocatalytic nitrate reduction to ammonia over nanoporous Ru-doped Cu catalyst [J]. *Science China Materials*, 2023, 66 (11): 4387–4395.
- [22] Zhao Z, Ren G, Zhang Z, *et al.* Rapid Joule heating synthesis of Pt clusters on C_3N_4 with abundant nitrogen vacancies for highly-efficiently photocatalytic H_2 production [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125393.
- [23] Zhao Z, Sun J, Li X, *et al.* Joule heating synthesis of NiFe alloy/ MoO_2 and in-situ transformed (Ni, Fe) OOH/MoO_2 heterostructure as effective complementary electrocatalysts for overall splitting in alkaline seawater [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 340: 123277.
- [24] Zhang Z, Liu Y, Su X, *et al.* Electro-triggered Joule heating method to synthesize single-phase CuNi nano-alloy catalyst for efficient electrocatalytic nitrate reduction toward ammonia [J]. *Nano Research*, 2023, 16 (5): 6632–6641.
- [25] Tao W, Wang P, Li H, *et al.* Engineering sulfur vacancies optimization in $\text{Ni}_3\text{Co}_6\text{S}_8$ nanospheres toward extraordinarily efficient nitrate electroreduction to ammonia [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122193. ■