

Ce 及 N 共掺杂改性 TiO₂ 光催化性能及 Ce 组分的作用

吴俊明¹ 王亚平¹ 杨汉培^{*1} 范以宁² 许波连²

(¹ 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 河海大学环境科学与工程学院,

“浅水湖泊综合治理与资源开发”教育部重点实验室, 南京 210098)

(² 南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 南京 210093)

摘要: 以钛酸正丁酯、硝酸亚铈及氨水为前驱体运用溶胶-凝胶法对 TiO₂ 进行 Ce 及 N 单一和共掺杂改性, 以甲基橙光催化降解为探针考察掺杂组分对催化剂的紫外、可见光活性影响, 观察到了 Ce 及 N 的单一掺杂及其共掺杂催化剂紫外、可见光活性的明显提升。运用 X 射线衍射(XRD)、低温氮气吸附(BET)、紫外-可见漫反射吸收光谱(DRS)、程序升温氧脱附(TPD)和程序升温氧化(TPO)等表征手段从催化剂的晶体结构及形貌、比表面积、紫外及可见光响应特性、表面吸附氧量及吸附氧循环性能等方面尝试理解掺杂组分的光活性影响机制。实验结果表明掺杂改性催化剂中适量 Ce 组分的作用在于通过抑制催化剂的晶粒长大、团聚和锐钛结构向金红石结构的相转变, 提高催化剂的光相应强度和拓展光响应范围, 增加催化剂表面吸附氧容量和促进催化剂的表面氧循环, 有效捕获光生载流子, 衍生各类高活性自由基物种和增大催化剂比表面积等方面增进催化剂的光催化性能。

关键词: 二氧化钛; 光催化; 掺杂改性; 铈; 氮;

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)02-0203-08

Photocatalytic Properties and the Role of Ce in Co-Doped TiO₂ with Ce and N

WU Jun-Ming¹ WANG Ya-Ping¹ YANG Han-Pei^{*1} FAN Yi-Ning² XU Bo-Lian²

(¹State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, College of Environment Science and Engineering, Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098)

(²Department of Chemistry, Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Ce and/or N doped TiO₂ catalysts were prepared by sol-gel process with tetrabutyl titanate, cerium nitrate and ammonia as raw materials. The photocatalytic activity of the as-prepared catalysts under both ultraviolet and visible light irradiation was evaluated by degradation of methyl orange. Significant improvement of photocatalytic activity were observed by codoping of TiO₂ with Ce and N. X-ray diffraction(XRD), low temperature N₂ adsorption (BET), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), temperature programmed desorption of oxygen (TPD), temperature programmed oxidation(TPO) and transmission electron microscope(TEM) methods were employed to characterize the as-prepared photocatalysts for the elucidation of effects of crystal structure and surface morphology, specific surface area, optical characteristics and oxygen storage/release properties of doped catalyst on its photocatalytic performance. It has been shown that the role of proper amount of Ce in doped catalysts played as to enhance the thermal stability of catalyst for the suppression of growth or aggregation of crystal particles and transition of crystal phase from anatase to rutile, to promote the circulation of oxygen storage/release, and concomitantly, increase the optical absorbance, extend the light response to the visible region, suppress the recombination of charge

收稿日期: 2009-09-27。收修改稿日期: 2009-11-12。

河海大学自然科学基金(理科类)(No.2084/409256)资助。

*通讯联系人。E-mail: yanghanpei@hhu.edu.cn

第一作者: 吴俊明, 女, 46 岁, 副教授; 研究方向: 多相催化。

carrier by trapping of photoinduced electrons, derive active radical species, and simultaneously, have a favorable effect on the BET surface area increase.

Key words: titanium dioxide; photocatalysis; codoping modification; cerium; nitrogen

近年来, 环境污染及因此而伴生的问题日益显现, 开发新型环境治理技术正受到科技工作者的普遍重视。TiO₂ 因其良好的化学稳定性、抗磨损、价格低廉和良好的紫外光降解活性等优点, 其在催化降解环境污染物方面的潜在应用前景令人瞩目^[1-3]。但由于 TiO₂ 带隙较宽(~3.2 eV)^[4], 只能为紫外光激发, 太阳能的利用受到限制。与此同时, 光激发产生的光生电子与空穴复合快, 导致光量子效率低等限制了其实际应用。因此尝试对 TiO₂ 进行修饰改性以显著提高其对可见光的响应和降低光生载流子的复合, 一直是近年来国内外的研究热点。已有的研究表明修饰改性手段主要基于贵金属沉积、半导体复合、染料敏化、金属和非金属掺杂、TiO₂ 在各种载体上的负载或涂布等^[5]。

金属离子特别是高价态的过渡金属离子可能是电子的有效接受体, 可捕获导带电子, 从而利于降低光致电子与空穴的复合^[6-7]。为扩展 TiO₂ 光催化剂对可见光的利用, 以非金属元素对其进行掺杂改性是近年来活跃的研究内容, 文献报道主要有氮、碳、硫、氟等改性结果^[8-9]。将金属和非金属离子共掺杂改性 TiO₂ 能够明显提高光生电子与空穴的分离和有效拓展 TiO₂ 的光响应范围^[10]。已有工作表明 N 和 Ce 共掺杂催化剂的可见光活性吸收明显增加且观察到了催化降解活性的 N、Ce 掺杂协同效应^[11-12], 掺杂引入的 Ce 所具有的独特 4f 电子构型^[13]、Ce³⁺/Ce⁴⁺ 氧化-还原偶对等对因杂质能级引入导致的半导体能带的窄化^[14]、氧空位的形成及体相氧循环的促进^[15]等都可能促进改性催化剂的有机物光降解性能。

本文运用溶胶-凝胶法在优化了的纯 TiO₂ 制备及光降解反应条件参数基础上掺杂 Ce 改性, 以增进催化剂的紫外、可见光吸收。进一步地, 以 Ce 及 N 共掺杂改性, 以甲基橙降解为探针, 借助多种表征手段, 系统探讨 Ce 组分的影响机制, 为进一步研究开发高活性光降解催化剂提供有益参考。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

纯 TiO₂、N、Ce 单一及共掺杂 TiO₂ 采用溶胶-凝

胶法合成。具体步骤简述为: 一定量的钛酸正丁酯(Ti(C₄H₉O)₄, 化学纯, 上海美兴化工有限公司)溶于适量无水乙醇(分析纯, 上海久亿化学试剂有限公司, C₂H₅OH/Ti(C₄H₉O)₄ 物质的量之比为 25), 配以适量乙酸(分析纯, 上海久亿化学试剂有限公司, HAc/Ti(C₄H₉O)₄ 物质的量之比为 0.1), 充分搅拌, 配制并标记为 A 溶液。另将适量无水乙醇与去离子水形成 B 溶液(C₂H₅OH/Ti(C₄H₉O)₄, H₂O/Ti(OC₄H₉)₄ 物质的量之比分别为 20 和 14), 调节 B 溶液至所需 pH 值, 将 A 溶液激烈搅拌下逐滴滴加到 B 溶液中形成均匀透明溶胶, 室温下陈化, 80 °C 空气气氛下干燥。干凝胶研磨后以 10 °C·min⁻¹ 程序升温至 500 °C 恒温焙烧 2 h。单一及共掺杂催化剂制备过程与上述类似, 在 A 和 B 溶液混合后, 激烈搅拌下逐滴滴加所需量的氨水(分析纯, 上海久亿化学试剂有限公司)作为 N 源, 在 B 溶液中加入以 2 mol·L⁻¹ HNO₃(分析纯, 南京化学试剂有限公司)溶解所需量硝酸亚铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O, 分析纯, 上海跃龙化工厂)作为 Ce 源, Ce 盐溶解过程中添加适量柠檬酸(化学纯, 中国上海化学试剂采购供应站)以利于金属离子的网格化。

1.2 催化剂活性评价

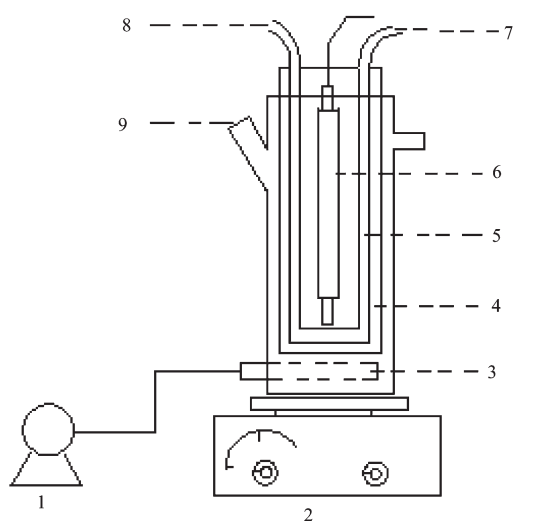
催化剂的紫外及可见光活性评价在图 1 所示的装置上进行, 甲基橙为目标降解物, 考察催化剂理化性质对催化剂的紫外、可见光活性的影响。

紫外光活性测试以 300 W 高压汞灯(GGZ, 上海亚明飞亚照明电器有限公司)作为光源。催化剂样品分散于 450 mL、20 mg·L⁻¹ 浓度的甲基橙溶液中, 以 400 mL·min⁻¹ 流率鼓入空气并电磁搅拌 30 min 以使催化剂样品达到吸附平衡, 开启光源, 每间隔 15 min 取样, 样品经离心分离, 取上层清液以 UV-2450 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)465 nm 波长下测定溶液的吸光度并按标准曲线转换为溶液中甲基橙的残留浓度, 进一步地, 按下式转换为甲基橙降解率(脱色率)。

Degradation rate of methyl orange(%)=

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中 C₀ 为开启光源前催化剂吸附平衡后的甲



1: air pump; 2: magnetic stirrer; 3: air leak distributor; 4: jacket with NaNO₃; 5: jacket with cooling water; 6: mercury or xenon lamp; 7 and 8: water inlet and exit; 9: sampling mouth

图1 光催化反应装置示意图

Fig.1 A Sketch for the photocatalytic reactor

基橙初始浓度, C_t 为 t 时间时甲基橙浓度。

可见光活性测试以 500 W 管型长弧氙灯作为光源(XPA500, 南京胥江机电厂), 与紫外光活性测试不同的是在冷阱外侧另加一个套层, 并在该层中注入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO₂ 溶液滤去氙灯光源中的少量紫外光($\lambda < 400 \text{ nm}$)^[16]。

1.3 催化剂表征

1.3.1 XRD 表征

用 X 粉末衍射测定催化剂物相及估算锐钛、金红石晶相含量和各晶相的晶粒平均尺寸。所用仪器为 Shimadzu-3A X 光衍射仪, Cu K α 辐射($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), Ni 滤波片, 管压 40 kV, 管流 30 mA。

XRD 结果中 $2\theta = 25.3^\circ$ 的锐钛相 101 晶面峰强记为 I_A , $2\theta = 27.5^\circ$ 的金红石相 110 晶面峰强记为 I_R , 锐钛相重量百分含量(X_A)可由下式计算^[17]:

$$X_A(\%) = \frac{100}{1 + 1.265 I_R / I_A}$$

催化剂平均晶粒尺寸采用 Scherrer 方程计算^[18]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

式中 L 为估算的晶粒尺寸, K 为形状因子, 取值为 0.89, λ 为 X 射线波长 (0.15418 nm), β 为对应晶相 XRD 最强主峰扣除仪器宽化后的半峰宽, θ 为 Bragg 衍射角。

1.3.2 紫外-可见漫反射光谱(DRS)

采用带 PELA-1020 积分球附件的 UV-2501PC

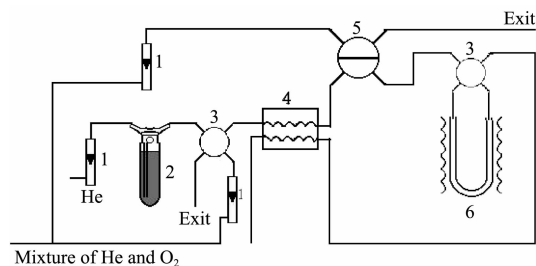
紫外-可见光谱仪(日本导津), 由仪器商提供的标准空白样(BaSO₄)作参比, 将相同重量(约 0.2 g)的纳米催化剂粉体在相同压力下压片, 记录漫反射光谱(扫描范围 300~800 nm, 空气气氛), 并通过 Kubelka-Munk 方程转换为漫反射吸收光谱。

1.3.3 比表面积(BET)测定

表面积测定在 Micromeritics ASAP 2020 型比表面积及孔径分析仪上进行, 样品经 300 °C、101.325 Pa 下预处理, -196 °C 低温氮气吸附, BET 法动力学计算。

1.3.4 程序升温氧脱附和程序升温氧化(TPD-TPO)

催化剂粉末样品经压片, 过筛取 20~40(841~420 μm) 目样, 称量过筛后的催化剂颗粒约 0.5 g, 装入 U 型石英管, 在图 2 所示的程序升温脱附-氧化装置上系统考察 Ce 掺杂催化剂的氧行为。催化剂样品先于 300 °C 下以高纯 He(进一步除氧后, 40 mL·min⁻¹ 流速)吹扫 2 h 去除催化剂表面可能的吸附氧, 室温下脉冲 He、O₂ 混合气($V_{\text{O}_2}/V_{\text{He}} = 5.09\%$)考察催化剂的氧吸附, 每脉冲气体体积为 0.161 mL。吸附平衡后, 以 10 °C·min⁻¹ 速率程序升温氧脱附。催化剂程序升温脱附完毕后, 系统密闭条件下冷却至室温, 切换为上述 He、O₂ 混合气($V_{\text{O}_2}/V_{\text{He}} = 5.09\%$)置换系统, 平衡后, 该气氛下程序升温, 以氦、氧混合气连续流经催化剂样品, 考察催化剂再氧化的耗氧行为。以 102G 型气相色谱仪(上海分析仪器厂, 空柱, 室温)检测程序升温脱附和程序升温氧化过程中的氧释放和氧消耗, 热导池(TCD)检测器。



1: flow meter; 2: oxygen remover; 3: four way valve; 4: TCD; 5: six way valve; 6: U type tube

图2 程序升温氧脱附-氧化装置示意图

Fig.2 Sketch map of temperature programmed desorption and oxidation

1.3.5 透射电镜测试

催化剂形貌在 JEM-2100CX 透射电镜(100 kV)下观察。适量样品于玛瑙研钵注入无水乙醇充分研磨, 取研磨后乳状液 3~5 滴并用无水乙醇稀释, 稀

释液超声分散 20 min, 将稀释后的乳状液滴于微栅上, 干燥后进行透射电镜测试

2 结果与讨论

2.1 单一 Ce 掺杂改性催化剂的紫外、可见光活性

图 3、4 所示分别为不同含量 Ce 单一掺杂 TiO_2 催化剂的紫外、可见光($\lambda > 400 \text{ nm}$, 下同)激发降解甲基橙活性结果。催化剂为 500°C 焙烧样品, 反应条件为甲基橙初始浓度 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 中性溶液(pH 值约为 7), 空气暴气 $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 催化剂用量 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (以下同)。结果表明适量 Ce 掺杂显著提高了催化剂的紫外和可见光活性, 而过量 Ce 的引入导致催化剂的活性降低。具体表现为在较低 Ce 浓度范围内, 随着 Ce 含量的增加, 催化剂的活性增加且对于紫外光激发反应在 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Ti}}=0.03\%$ 时达到极大, 此后, 随着 Ce 含量的进一步增加, 催化剂活性则渐降。值得注

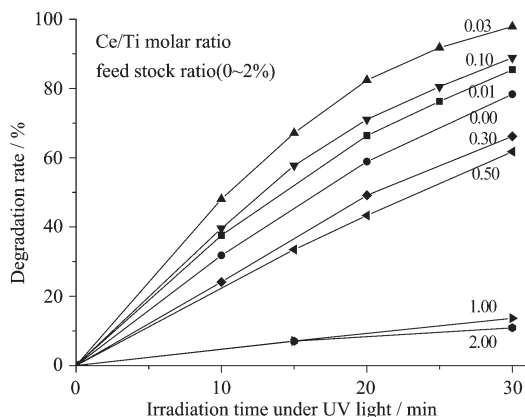


图 3 不同含量 Ce 掺杂催化剂的紫外光降解反应活性
Fig.3 Photocatalytic activities of Ce doping catalysts under UV light irradiation

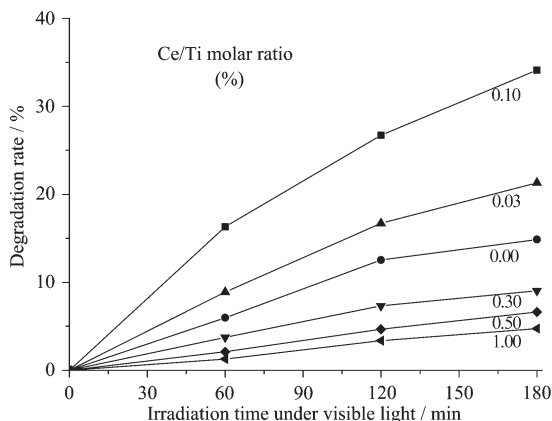


图 4 不同含量 Ce 掺杂催化剂的可见光降解反应活性
Fig.4 Photocatalytic activities of Ce doping catalysts under visible light irradiation

意的是未掺杂的纯 TiO_2 样品也显示了一定的可见光激发活性, 这可能与甲基橙分子对 TiO_2 的光敏化效应有关^[19-20], 另外还可能与实验条件下制备的 TiO_2 为金红石与锐钛共存的复合相有关^[21-22]。另外, 有所不同是对于可见光激发反应, 催化剂的活性极大值表现为 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Ti}}=0.1\%$ 。

2.2 单一 N 掺杂催化剂的可见光活性

图 3、4 结果显示实验条件下少量 Ce 掺杂显著促进了紫外及可见光条件下的甲基橙降解, 但总体而言可见光激发活性仍较低。众多研究结果表明 N 的引入能明显拓展 TiO_2 的光响应范围。图 5 所示为不同含量 N 单一掺杂改性 TiO_2 催化剂的可见光激发甲基橙降解结果。由图示结果可以看出, 相比于纯 TiO_2 , N 掺杂改性的催化剂的可见光降解活性都有不同程度的提高, 且掺杂的 N 含量对活性提高有显著影响。在 $n_{\text{N}}/n_{\text{Ti}} < 6\%$ 范围内, 催化剂的可见光降解甲基橙活性随引入的 N 含量的增加而增加, 且在 $n_{\text{N}}/n_{\text{Ti}}=6\%$ 时达到极大, 此后, 随着 N 含量的增加, 催化剂活性则渐降。

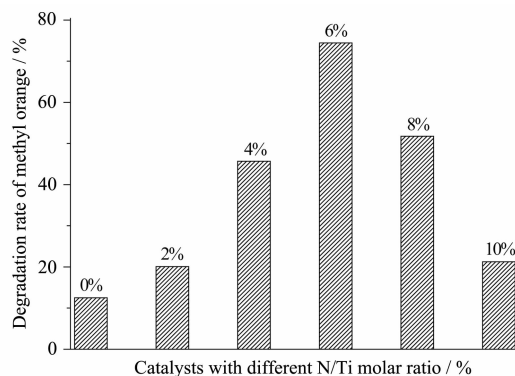


图 5 不同含量的氮掺杂催化剂光照 2 h 的可见光活性

Fig.5 Photocatalytic activities of catalysts with various N/Ti molar ratio under visible light illumination for 2 h

较低含量范围内 N 的引入显著促进催化剂的可见光活性可能是因为少量掺杂的 N 能够形成杂质能级, 窄化 TiO_2 的能隙宽度从而促进了催化剂在可见光区域的光吸收^[23], 但过量 N 掺杂所导致的过多晶格缺陷可能成为电子-空穴的复合中心^[24], 从而导致反应活性降低。

2.3 N、Ce 共掺杂催化剂的可见光活性

选取 N 掺杂最适含量 6%, 在此基础上固定此含量下, 尝试了进一步引入 Ce 共掺杂改性 TiO_2 , 以期进一步提高催化剂的可见光激发活性。实验结果

示于图6。

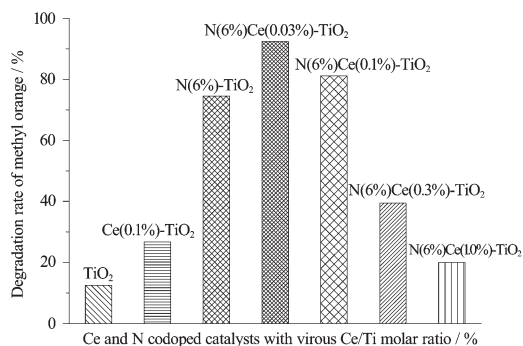


图6 Ce、N共掺杂催化剂可见光照射2 h活性结果

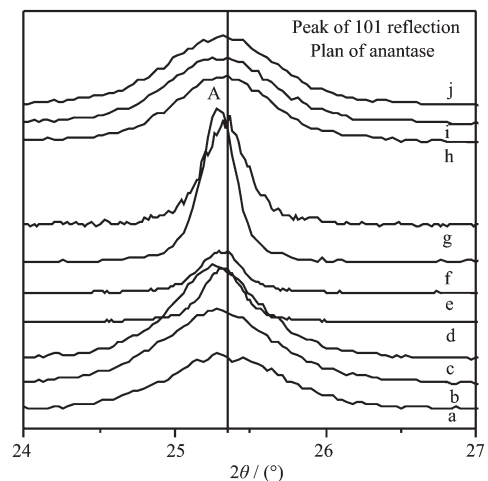
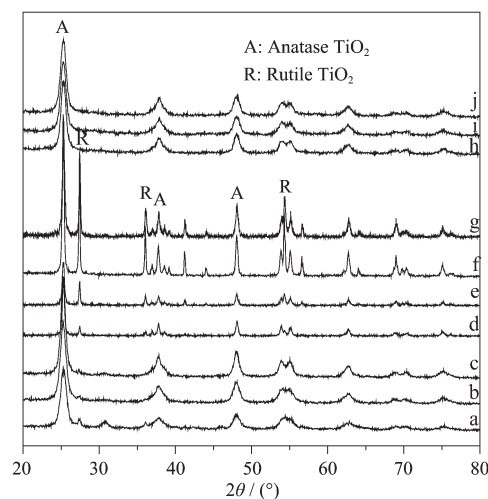
Fig.6 Photocatalytic activities of co-doped titania catalysts with various Ce/Ti molar ratio under visible light illumination for 2 h

由图6结果可以看出,少量Ce、N共掺杂催化剂的可见光活性显示出一定程度的进一步提升,Ce含量为0.03%及0.1%的共掺杂样品活性相比于单一掺杂催化剂得到不同程度的进一步提高,而与单一Ce掺杂结果类似,Ce含量超过0.03%后催化剂的活性随Ce含量增加而迅速降低。

2.4 单一及共掺杂催化剂中Ce组分的作用

图7所示为Ce单一及共掺杂TiO₂的XRD结果。实验条件下合成的纯TiO₂为锐钛和金红石结构的混合晶相(图中谱线g)。对于Ce掺杂催化剂样,随着Ce含量的增加,表征金红石结构的XRD信号显著减弱,至Ce含量超过0.1%后,样品基本为纯锐钛相结构,Ce、N共掺杂催化剂则表现为单一锐钛相结构特征。实验条件下均未观察到明显的N及Ce的XRD信息,对于N组分,可能预示无新晶相形成或含量过低。另外,已有较多研究表明N可以进入TiO₂晶格取代O的晶格空位或形成Ti-O-N键及生成TiO_{2-x}N_x^[25]。对于Ce组分,由于Ce⁴⁺、Ce³⁺的半径分别为0.093、0.103 nm,相比于Ti⁴⁺的0.068 nm均较大,因此掺杂的Ce离子应较难进入TiO₂晶格。但由图7下图所示的锐钛相第一主峰放大图示可以看出,相比于纯TiO₂,Ce掺杂TiO₂锐钛相101晶面($2\theta=25.3^\circ$)衍射角有一定左移,可能预示有少量Ce离子进入TiO₂晶格导致晶胞膨胀^[26-27]。另外,掺杂的多数Ce组分可能以氧化物的形态高度分散于TiO₂表面^[11],由于含量较低或晶型不完全故未观察到相应XRD信号。

表1列示了Ce单一及共掺杂催化剂的晶相组成、晶粒尺寸及表面积参数,可以看出,随着Ce含



a: Ce(1.0%)-TiO₂; b: Ce(0.5%)-TiO₂; c: Ce(0.3%)-TiO₂; d: Ce(0.1%)-TiO₂; e: Ce(0.03%)-TiO₂; f: Ce(0.01%)-TiO₂; g: TiO₂; h: N(6%)Ce(0.03%)-TiO₂; i: N(6%)Ce(0.3%)-TiO₂; j: N(6%)Ce(1%)-TiO₂

图7 Ce单一及共掺杂催化剂的XRD图

Fig.7 XRD patterns of Ce doped or Ce and N co-doped photocatalysts

量增加,单一掺杂催化剂的锐钛结构含量降低,晶粒尺寸减小和比表面积增加,表明Ce的引入能够显著抑制锐钛相向金红石相的转变^[28-29],与此同时,Ce的掺杂还能够抑制TiO₂晶粒长大及团聚,增大催化剂表面积。对于铈的掺杂对TiO₂结构(包括表面结构)的影响,有研究表明可能是Ce⁴⁺、Ce³⁺离子与TiO₂表面的晶格O结合所导致^[30-31]。图3和4所示的催化剂活性因适量Ce的引入而导致的增加可能与表1所示的催化剂粒子减小和表面积增加关联,与此同时,因适量Ce的引入调变的催化剂的相组成中,适当比例的金红石与锐钛相共存对掺杂催化剂的活性提高亦有贡献^[21-22]。对于Ce共掺杂催化剂样品,表1表明Ce的引入对催化剂的相组成和晶粒大小影

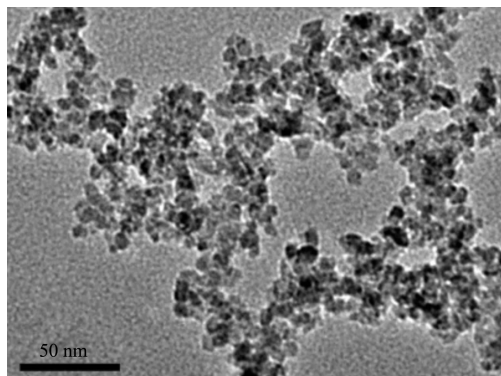
表 1 Ce 单一及共掺杂催化剂的晶相及表面性质

Table 1 Crystal and surface properties of single and co-doped catalysts

Catalyst samples N(y%)Ce(x%)-TiO ₂	Anatase content / wt%	Crystal size / nm	Surface area / (m ² ·g ⁻¹)
Ce(0.00%)-TiO ₂	52.7	22.4	29
Ce(0.01%)-TiO ₂	53.4	32.2	48
Ce(0.03%)-TiO ₂	58.6	21.2	67
Ce(0.10%)-TiO ₂	82.7	18.7	78
Ce(0.3%)-TiO ₂	98.1	12.4	83
Ce(0.50%)-TiO ₂	100	9.1	87
(1.0%)Ce-TiO ₂	96.6	8.9	96
N(6%)-Ce(0.03%)-TiO ₂	100	10.5	125
N(6%)-Ce(0.1%)-TiO ₂	100	9.4	137
N(6%)-Ce(1.0%)-TiO ₂	100	9.1	141

响不明显,图 6 中少量 Ce 的掺杂导致的催化剂活性增加可能与催化剂的表面积增加相关。

图 8 所示的 TEM 结果可以看出,共掺杂催化剂的晶粒大小分布集中、分散性好、晶粒形状规则,呈近似球形,平均晶粒尺寸约 10 nm,与通过 Scherrer 方程计算的晶粒尺寸基本吻合。

图 8 N(6%)-Ce(0.03%)-TiO₂ 样品的 TEM 图Fig.8 TEM image of titania catalysts N(6%)-Ce(0.03%)-TiO₂

由有机污染物在光催化剂表面降解机制可知,催化剂表面氧含量及氧转移行为对催化剂的活性及光量子效率应有较为重要影响。催化剂表面吸附态分子氧捕获导带电子产生超氧($\cdot\text{O}_2^-$)、过氧($\cdot\text{OOH}$)及羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等降解目标物活性物种^[32],因此掺杂的 Ce 组分还可能通过改变催化剂的表面氧浓度和氧储存/释放(storage/release)性能显著影响催化剂光活性。图 9、10 所示分别为 Ce 掺杂催化剂的程序升温脱附和脱附后的程序升温再氧化结果。由图示结果可以看出随着掺杂的 Ce 含量增加,脱附的氧信号和脱附后的再氧化耗氧信号都明显增强。已有研究结果表明在我们实验的温度区间内无有关晶格

氧的脱附^[33],因此图 9 中约 150~300 °C 区间的脱附峰可归属为催化剂表面吸附氧脱附。

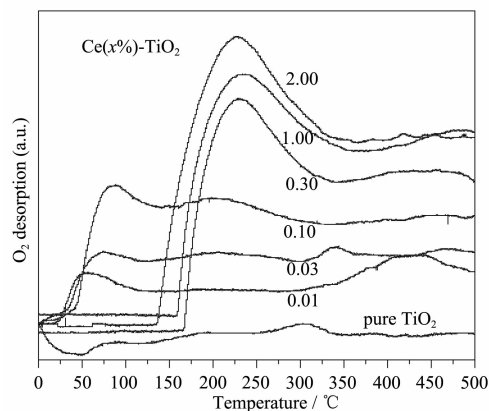


图 9 不同 Ce 含量催化剂的程序升温氧脱附

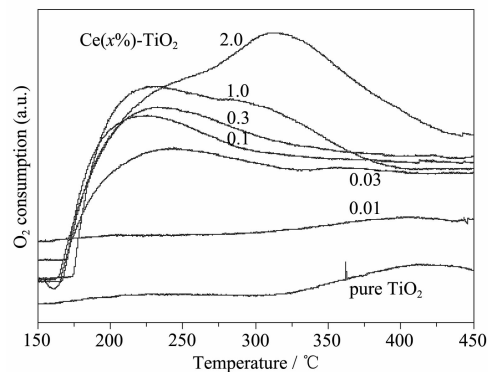
Fig.9 O₂ TPD curves for Ce doped catalysts

图 10 不同 Ce 含量催化剂的程序升温氧化

Fig.10 Temperature programmed oxidation of Ce doped TiO₂

表 2 列示的为根据氧脱附和消耗峰面积折算的对应氧容量(μmol),可知 Ce 含量与脱附氧及耗氧量有明显关联,表明相比于纯 TiO₂,由于 Ce 的导入,

催化剂表面吸附氧含量增加,一方面有效捕获光生电子,抑制其与光生空穴的复合,从而有利于有机物的光激发降解。同时,表明吸附氧促发产生大量活性自由基物种,促进甲基橙的光氧化降解。掺杂

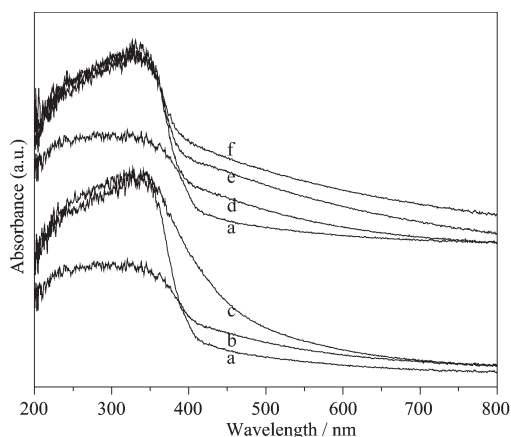
的 Ce 还有助于损失了的表面吸附氧的补充,加速催化剂表面的吸附氧再生,有效促进有机物的 redox 循环。

表 2 掺 Ce 催化剂的表面吸附氧容量与再生耗氧容量

Table 2 O₂ desorption and consumption capacity of Ce doped catalysts

Catalysts	Desorption		Consumption	
	Peak area	Capacity / ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Peak area	Capacity / ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
TiO ₂	none	none	none	none
Ce(0.01%)-TiO ₂	none	none	none	none
Ce(0.03%)-TiO ₂	trace	trace	81277	2.52
Ce(0.10%)-TiO ₂	14 034	0.23	101441	3.14
Ce(0.30%)-TiO ₂	121 477	3.77	115 667	3.59
Ce(1.00%)-TiO ₂	147 520	4.57	301 909	9.36
Ce(2.00%)-TiO ₂	185 147	5.74	410 528	12.72

Ce 掺杂改性催化剂的光吸收性能的 UV-Vis DRS 表征结果示于图 11。由图示结果可观察到未掺杂 TiO₂ 吸收带边的稍许红移和大于 400 nm 可见光区的微弱吸收。相比于纯 TiO₂,Ce 掺杂 TiO₂ 紫外及可见光区的光吸收明显增强,且随 Ce 含量的提高,可见光区的吸收随之增加。对于 N、Ce 共掺杂样品,同样观察到了紫外、可见光区的光吸收的增强且随样品中 Ce 含量增加,可见光区的光吸收逐步增加。



(a) TiO₂; (b) Ce(0.1%)-TiO₂; (c) Ce(1.0%)-TiO₂; (d) N(6%)-TiO₂; (e) N(6%)Ce(0.03%)-TiO₂; (f) N(6%)Ce(0.3%)-TiO₂

图 11 催化剂的紫外-可见漫反射光谱

Fig.11 UV-Vis diffuse reflectance spectra of photocatalysts

TiO₂ 吸收波长小于 387 nm 的紫外光可导致 O2p 轨道电子受激向 Ti3d 轨道跃迁,Ce⁴⁺/Ce³⁺的能级为 1.8 eV,在 TiO₂ 禁带中引入该能级可导致吸收边红移^[30],研究表明^[34],Ce 掺杂在 TiO₂ 能隙中引入了 Ce-4f 杂质能级,即 TiO₂ 的价带与 Ce 的 4f 电层

间发生电子迁移,生成捕获能级,降低了禁带宽度,从而增加 Ce-TiO₂ 对可见光的吸收。相对于未掺杂 TiO₂ 需要能量较高的紫外光激发而言,作为施主能级的 Ce-4f 能级,在光催化过程中只需能量较低的可见光部分,即可激发价带的电子到施主能级。

前述甲基橙紫外、可见光激发降解结果均表明掺杂的 Ce 对于紫外、可见光活性的促活存在最适量,超过该含量后 Ce 的掺杂会明显导致催化剂光活性的降低。适量 Ce 的引入除了上述讨论的能够抑制催化剂锐钛向相对惰性的金红石的相转变、抑制晶粒长大及团聚、增加表面积和表面吸附氧量、促进表面吸附氧循环等因素外,还可能因为体系共存 Ce⁴⁺/Ce³⁺氧化-还原偶对^[13],Ce⁴⁺可有效捕获光生电子(Ce⁴⁺+e⁻→Ce³⁺) 同时 Ce³⁺可捕获光生空穴(Ce³⁺+h⁺→Ce⁴⁺),从而有效抑制电子-空穴对(e⁻/h⁺)的复合,由 Ce⁴⁺/Ce³⁺捕获的电子能够迁移至催化剂表面吸附氧,一方面导致载流子的扩散行程增加,延长电子和空穴的寿命,另一方面衍生各类活性自由基(Ce³⁺+O₂→·O₂⁻+Ce⁴⁺、·O₂⁻+H⁺→2·OH),促进表面吸附的有机物的氧化降解^[29]。

但与此同时,过量的 Ce 引入则会致使 TiO₂ 的紫外、可见光活性降低,研究表明过量 Ce 的存在一方面阻挡 TiO₂ 的光吸收,另外可能会成为光生电子-空穴偶对的复合中心,降低光反应量子效率^[35-36],这可能是由于 TiO₂ 受激产生的空间电荷层厚度(thickness of the space layer)随 Ce 的增加而减小,分离电子-空穴对的空间电荷电势过低(小于 0.2 V)所导致^[37]。

3 结 论

综上所述,Ce 组分的引入能显著抑制催化剂晶粒增长、聚集和由锐钛结构向金红石结构的晶型转变,提高催化剂的热稳定性,同时,Ce 掺杂明显提高了催化剂的表面吸附氧浓度,促进了催化剂的表面吸附氧的释放与吸收。相比与未掺杂 TiO_2 ,单一和共掺杂改性催化剂的紫外、可见光吸收均显示一定程度增加且吸收带边有明显红移,另外,掺杂有利于催化剂表面积的增加。掺杂改性催化剂中适量 Ce 组分的作用在于通过抑制催化剂的晶粒长大、团聚和相转变,提高催化剂的光响应强度和拓展光响应范围,增加催化剂表面吸附氧容量和加速促进催化剂的表面氧循环,有效捕获光生载流子,衍生各类高活性自由基物种和增大催化剂比表面积等方面增进催化剂的光催化性能。过量 Ce 的导入则可能形成光生电子-空穴的复合中心,不利于光活性的提高和光量子效率增加,对于过量 Ce 对催化活性的影响机制、Ce 和 N 共掺杂改性的协同影响尚有待于未来工作中的进一步深入探讨。

参考文献:

- [1] GAO Lian(高 濂), ZHENG Shan(郑 珊), ZHANG Qing-Hong(张青红). *Nano TiO_2 Photocatalytic Material and Application*(纳米二氧化钛光催化材料及应用). Beijing: Chemical Industry, **2002**.
- [2] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C*, **2000**,**1**(1):1-21
- [3] Li G Q, Liu C Y, Liu Y. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**,**253**(5):2481-2486
- [4] Ohno T, Akiyoshi M, Umabayashi T, et al. *Appl. Catal. A*, **2004**,**265**(1):115-121
- [5] Ju-Nam Y, Lead Jamie R. *Sci. Total Environ.*, **2008**,**400**(1/3):396-414
- [6] Zhu J F, Deng Z G, Chen F, et al. *Appl. Catal. B*, **2006**,**62**(3/4):329-335
- [7] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**(51):13669-13679
- [8] Shahed U M K, Mofareh A S, William B. *Science*, **2002**,**297**:2243-2245
- [9] TANG Yu-Chao(唐玉朝), HUANG Xian-Huai(黄显怀), YU Han-Qing(俞汉青), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhang)*, **2007**,**19**(2/3):225-233
- [10] Sakatani Y, Nunoshige J, Ando H, et al. *Chem. Lett.*, **2003**, **32**(12):1156-1157
- [11] Liu C, Tang X H, Mao C H, Qiang Z M. *J. Sol. State Chem.*, **2008**,**181**(4):913-919
- [12] Shen X Z, Liu Z C, Xie S M, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**162**(2/3):1193-1198
- [13] Li F B, Li X Z, Hou M F, et al. *Appl. Catal. A*, **2005**,**285**(1/2):181-189
- [14] Coronado J M, Maira A J, Martinez-Arias A, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2002**,**150**(1-3):213-221
- [15] Reddy B M, Sreekanth P M, Reddy E P, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(22):5695-5700
- [16] Sun J H, Qiao L P, Sun S P, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, **155**(1/2):312-319
- [17] Zhang Q H, Gao L, Guo J K. *Appl. Catal. B* **2000**,**26**(3):207-215
- [18] Klug H P, Alexander L E. *X-ray Diffraction Procedures*. Wiley W(ed), New York: Academic Press, **1967**.
- [19] Konstantinou I K, Albanis T A. *Appl. Catal. B*, **2004**,**49**(1):1-14
- [20] Chatterjee D, Dasgupta S. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2005**,**6**(2):186-205
- [21] Colthup N B, Daly L H, Wiberley S E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 2nd ed., New York: Academic Press, **1975**.
- [22] Bacsa R R, Kiwi J. *Appl. Catal. B*, **1998**,**16**(1):19-29
- [23] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(23):5483-5486
- [24] Lindgren T, Lu J, Hoel A. *Sol. Energy mater. Sol. Cells*, **2004**,**84**(1-4):145-157
- [25] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T. *Science*, **2001**,**293**:269-271
- [26] López T, Rojas F, Alexander-Katz R, et al. *J. Sol. State Chem.*, **2004**,**177**(6):1873-1885
- [27] Nguyen-Phan T D, Son M B, Kim E J, et al. *Microporous. Mesoporous. Mater.*, **2009**,**119**(1/3):290-298
- [28] Edelson L H, Glaeser A M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1988**,**71**(4):225-235
- [29] Xu Y H, Chen H R, Zeng Z X, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, **252**(24):8565-8570
- [30] Liu Z L, Guo B, Hong L, et al. *J. Phys. Chem. Sol.*, **2005**,**66**(1):161-167
- [31] Xie Y, Yuan C. *Appl. Catal. B*, **2003**,**46**(2):251-259
- [32] Hoffmann M R, Martin S T. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**(1):69-96
- [33] Putna E S, Vohs J M, Gorte R J. *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100**(45):17862-17865
- [34] Tong T Z, Zhang J L, Tian B Z, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2007**,**315**(1):382-388
- [35] SHUI Miao(水 淼), YUE Lin-Hai(岳林海), XU Zhu-De(徐铸德). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2000**, **16**(5):459-463
- [36] Ranjit K T, Willner I, Bossmann S H. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**,**35**(7):1544-1549
- [37] Palmisano L, Augugliaro V, Sclafani A, et al. *J. Phys. Chem.*, **1988**,**92**(23):6710-6713