

Ce 掺杂的有序大孔 TiO₂ 制备及其光催化性能研究

孙 慧^{1,3} 赵东风^{2,3} 李 石^{2,3}

(1.青岛欧赛斯环境与安全技术有限公司,青岛 266555;
2.中国石油大学(华东)化学工程学院,青岛 266580;
3.中国石油大学(华东)安全环保与节能技术中心,青岛 266580)

摘 要 以硝酸铈和异丙醇钛为铈源和钛源,利用溶胶-凝胶和胶晶模板技术合成了一种新型 Ce 掺杂的有序大孔 TiO₂ 光催化材料,并用扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射、紫外-可见光谱、比表面积分析等手段对样品结构和形貌进行了表征。最后以甲基橙溶液为对象,在可见光条件下,考察了不同 Ce 掺杂量的大孔 TiO₂ 材料的可见光催化性能。结果表明,Ce 掺杂的大孔 TiO₂ 材料在可见光条件下展现出良好的光催化性能和循环再生能力,当 Ce/Ti 摩尔比为 0.3:1 时,光催化性能最佳,甲基橙降解率可达 96%。

关键词 有序大孔,二氧化钛,二氧化铈,光催化材料

Preparation of ordered macroporous TiO₂ doped with Ce and its photocatalytic ability

Sun Hui^{1,3} Zhao Dongfeng^{2,3} Li Shi^{2,3}

(1.Qingdao Oasis Environmental and Safety Technology Co.,Ltd.,Qingdao 266555;
2.College of Chemical Engineering,China University of Petroleum(East China),Qingdao 266580;
3.Center for Safety,Environmental & Energy Conservation Technology,China University of Petroleum(East China),Qingdao 266580)

Abstract A new-type ordered macroporous TiO₂ material doped with Ce was prepared by sol-gel and colloidal crystal template methods with cerium nitrate and tetrabutyl titanate as precursors. The samples were characterized by SEM,TEM,XRD,UV-Vis, and BET methods. The obtained samples displayed excellent photocatalytic ability and recycling ability under the condition of visible light. When the mole ratio of Ce/Ti was 0.3:1,Ce/TiO₂ displayed the best photocatalytic ability and the degradation efficiency of methyl orange was 96%.

Key words ordered macropore,titanium dioxide,cerium nitrate,photocatalytic material

近年来,二氧化钛(TiO₂)作为最具代表性的绿色光催化剂材料,在废水处理、空气净化等环保领域的应用研究受到了广泛的关注^[1-5]。但由于纯 TiO₂ 带隙较宽、可见光响应效率低下、光生电子-空穴对的复合率高、纳米或几十纳米级别的 TiO₂ 易发生团聚、循环利用困难等缺点,一定程度上限制了 TiO₂ 材料在工业上的推广和应用^[6-9]。因此,如何将 TiO₂ 的光催化响应区域延伸到可见光,提高其循环使用能力,一直是 TiO₂ 材料研究领域的热点问题,也是未来 TiO₂ 材料大规模工业应用必须克服的难点^[10-13]。

本研究以聚苯乙烯(PS)胶体微球为基础,结合溶胶-凝胶与胶晶模板技术,成功合成了一种新型的

Ce 掺杂的三维有序大孔 TiO₂ 光催化剂材料(3DOM Ce/TiO₂)。并对样品的形貌结构特征及可见光催化性能进行了测试,考察了不同 Ce 掺杂量的大孔 TiO₂ 材料的可见光催化性能。而且 3DOM Ce/TiO₂ 样品尺度在几百纳米级别,并具有良好的强度,有效克服了传统 TiO₂ 易团聚、难分离的缺点,有利于循环利用。

1 实验部分

1.1 3DOM Ce/TiO₂ 样品制备

PS 胶晶模板利用传统的无皂乳液聚合和重力沉积技术制得^[14]。

室温下,将一定量的异丙醇钛、无水乙醇和去离

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR201702150018);中央高校基本科研基金项目(17CX05017)

作者简介:孙慧(1986-),女,硕士,工程师,主要研究方向为环保新材料研发与应用。

子水在连续搅拌条件下充分混合,然后将冰醋酸缓慢滴入异丙醇钛醇溶液中形成均一体系。再将一定浓度的硝酸铈溶液缓慢滴加于上述体系中,持续搅拌 3h,作为前驱体溶液待用。为考察 Ce 引入后对最终样品性能的影响,配制了 Ce/Ti 摩尔比分别为 0.1:1、0.3:1、0.7:1、1.0:1 的溶胶体系(以下简称为 Ce10Ti、Ce30Ti、Ce70Ti 和 Ce100Ti)。

在室温下,将制得的 PS 胶晶模板 3g 分别浸渍于 10mL 各前驱体溶液中 30min,然后真空抽滤去除多余的前驱体溶液,再将填充后的 PS 模板置于烘箱中 80℃ 下恒温干燥 2~4h,重复上述填充过程 3~5 次以提高填充效率。最后,在空气的条件下,将填充好的 PS 模板置于管式加热炉中,以 2~5℃/min 的速率升温到 300℃,恒温 2~4h,然后再以同样的速率升温至 450℃,恒温煅烧 4h。最后经自然冷却到室温后,即得到 Ce 掺杂的三维有序大孔 TiO₂ 复合光催化材料,即 3DOM Ce/TiO₂。

1.2 样品表征

分别采用扫描电子显微镜(SEM,荷兰 FEI 公司 QUANTA200 型)和透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL 公司 JSM-6700 型)观察样品的微观形貌。采用 X 射线衍射分析(荷兰 Panalytical 公司 X'Pert Pro 型粉末衍射仪)分析测定样品的晶型特征。采用紫外-可见光光度计(TU-1901 型)测定样品的紫外-可见光漫反射光谱。采用物理吸附仪(美国麦克公司 ASAP2010M)测定样品的比表面积。采用分光光度计(722 型)测定亚甲基蓝的吸光度。

1.3 样品可见光催化性能考察实验

以 80mg/L 的甲基橙溶液作为模拟有机废水,以氙灯为可见光源,在 SGY-I 型光化学反应仪中考察上述过程制备的 3DOM Ce/TiO₂ 复合光催化材料的可见光催化降解性能。

考虑到样品本身具有一定的吸附能力,在样品催化能力考察前,室温下将 3DOM Ce/TiO₂ 复合光催化材料浸泡在 200mL 的甲基橙溶液中,在不打开可见光源条件下,持续通入空气鼓泡使固液混合,充分接触 60min,分析甲基橙溶液浓度的变化。然后在打开可见光源条件下,重复上述过程,考察样品的可见光催化性能,并以商业化的 TiO₂ P25 作为对象进行对比分析。

2 结果与讨论

2.1 PS 胶晶模板微观形貌分析

图 1 为 PS 胶晶模板的 SEM 和 TEM 图。可以

看出,PS 胶晶微球堆积紧密、排列有序、尺寸均一。在日光下,PS 胶晶模板展现出绚丽的彩光,这是布拉格(Bragg)衍射现象的结果,在宏观上也证明了 PS 胶晶模板的整体长程有序性,PS 微球之间的间隙是前驱体溶液的有效填充空间。

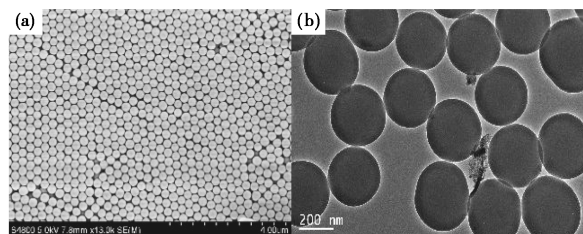


图 1 PS 胶晶模板的 SEM 图(a)和 TEM(b)图

2.2 3DOM Ce/TiO₂ 微观形貌分析

以制备的 3DOM Ce/TiO₂ (Ce/Ti 摩尔比为 0.3:1, Ce30Ti) 样品为例,其 SEM 和 TEM 图如图 2 所示。

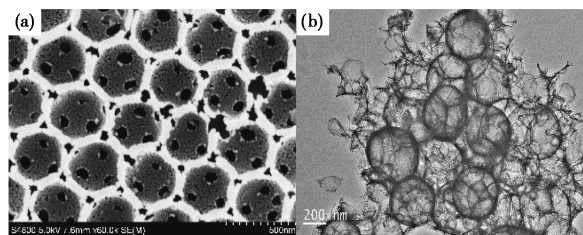


图 2 3DOM Ce/TiO₂ (Ce30Ti) 的 SEM 图(a)和 TEM(b)图

从图 2 可以看出,3DOM Ce/TiO₂ 复合材料的微观大孔结构是对 PS 胶晶模板的逆复制,大孔孔径约为 240nm,大孔之间通过小窗口相互连通。这种大孔空间不仅为催化剂表面与废水中的目标分子提供了有效的接触面积,而且有利于对光的充分利用,提高光催化效率。

2.3 3DOM Ce/TiO₂ 的 XRD 分析

图 3 分别是锐钛矿 TiO₂、不同 Ce/Ti 比 3DOM Ce/TiO₂ 复合材料以及方铈矿 CeO₂ 的 XRD 谱图。晶体大小和晶格完整度决定了材料晶型的峰值强弱。当 Ce/Ti 摩尔比 0.1:1 时,复合催化剂的 XRD 主要呈现 TiO₂ 的特征峰,随着 Ce/Ti 摩尔比的增大,开始出现 CeO₂ 的特征峰,而且相比纯 CeO₂,衍射峰变宽并趋于弥散,衍射峰强度也有所减弱,说明 Ce 的掺杂阻碍了 TiO₂ 晶相的生成,从而使 3DOM Ce/TiO₂ 材料形成了晶格缺陷,这些缺陷晶格中存在更多的氧空位,使样品催化活性增加。而且 Ce 元素特有的电子结构在 TiO₂ 中引入杂能级,使其带隙变窄,有利于对可见光的响应^[15]。另一方面,Ce 也不能过量掺杂,当 Ce/Ti 摩尔比达到 1:1 时,3DOM Ce/TiO₂ 样品的晶型基本为无定型。

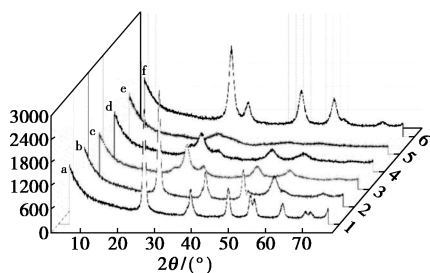


图 3 不同 Ce/Ti 比 3DOM Ce/ TiO_2 样品的 XRD 谱图

[(a) TiO_2 ; (b) Ce10Ti; (c) Ce30Ti; (d) Ce70Ti; (e) Ce100Ti; (f) CeO_2]

2.4 3DOM Ce/ TiO_2 和 P25 的 UV-Vis 分析

图 4 是不同 Ce/Ti 比 3DOM Ce/ TiO_2 光催化材料和 P25 的 UV-Vis 谱图。可以看出,不同 Ce/Ti 比 3DOM Ce/ TiO_2 复合光催化材料的吸收光谱均向可见光区方向移动,而且随着 Ce/Ti 摩尔比的增加,吸收峰的宽度先增加后下降,且都宽于 P25。这是因为 Ce 的掺杂生产了 Ce—O—Ti 键,而 Ce—O—Ti 键使 TiO_2 的带隙中出现了新的电子态,从而使电子在氧化铈与 TiO_2 的价带之间的运动距离缩小,从而使得样品出现红移现象,当 Ce/Ti 摩尔比为 0.3:1 时,红移现象最为明显。

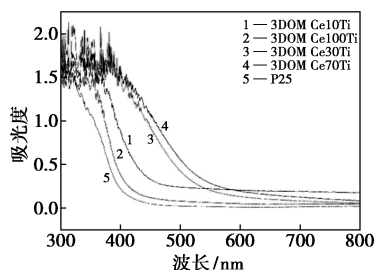


图 4 不同 Ce/Ti 比 3DOM Ce/ TiO_2 和 P25 的 UV-Vis 谱图

2.5 3DOM Ce/ TiO_2 和 P25 的 BET 分析

利用 ASAP2010 快速比表面及孔径分布测定仪测定了所制备样品的比表面积,测定结果如表 1 所示。相比于商业化的 P25,3DOM Ce/ TiO_2 复合材料的比表面积略有增加。

表 1 光催化剂的比表面积分析

样品	BET 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
P25	56.8
3DOM Ce10Ti	73.1
3DOM Ce30Ti	78.5
3DOM Ce70Ti	81.6
3DOM Ce100Ti	68.3

2.6 3DOM Ce/ TiO_2 的光催化性能评价

以 80mg/L 甲基橙溶液为模拟有机废水,以氙灯为可见光源,考察了 3DOM Ce/ TiO_2 复合材料的可见光催化降解性能。考虑到材料本身具有一定的吸附能力,首先在不打开光源的条件下,将测试样品与甲基橙溶液充分混合,吸附 60min,吸附曲线如图 5 所示。可以看出,不同样品均具有一定的吸附能力。

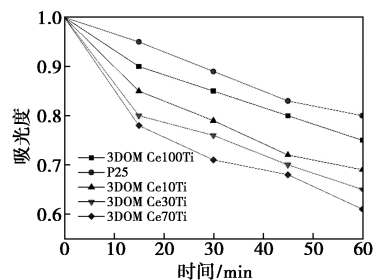


图 5 不同样品的吸附曲线图

在其他条件不变的情况下,将 3DOM Ce/ TiO_2 复合材料与甲基橙溶液充分混合,打开可见光源催化降解 60min,降解曲线如图 6 所示。可以看到,不同 Ce/Ti 比的 3DOM Ce/ TiO_2 复合材料在可见光条件下对甲基橙溶液均有一定的降解能力。当 Ce/Ti 摩尔比为 0.3:1 时,降解效率最高,约为 96%,优于其他 3DOM Ce/ TiO_2 复合材料和商业化的 P25。但另一方面,如果 Ce/Ti 摩尔比过高,光催化效率不增反降,这是因为过高的 Ce 掺杂比例,使得 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 的晶型趋于无定型结构,大大降低了其光催化性能。

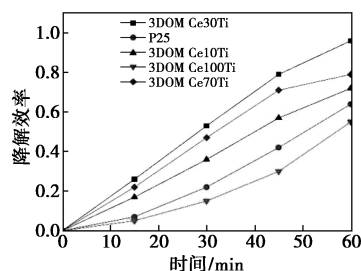


图 6 不同样品的光催化降解曲线图

由于 3DOM Ce/ TiO_2 复合材料在几百纳米的尺度范围,易于固液分离。选择 3DOM Ce/ TiO_2 (Ce30Ti) 样品考察其循环使用能力。在一次降解以后,通过离心作用从液体里分离出使用过的 3DOM Ce/ TiO_2 (Ce30Ti),用蒸馏水洗净后烘干,在同样条件下重复降解甲基橙有机废水,反复 4 次,降解效率几乎没有变化,说明 3DOM Ce/ TiO_2 材料具有良好的循环利用能力。

3 结论

以 PS 微球沉积后的胶晶模板为基础,利用异丙醇钛和硝酸铈为钛源和铈源,研究了不同的 Ce/Ti 配比对制备 3DOM Ce/TiO₂ 样品性能的影响,Ce 的引入可以有效改善 TiO₂ 的可见光响应能力,三维有序大孔结构更有利于目标分子与催化剂表面的接触,从而提高光催化效率和循环再利用能力。当 Ce/Ti 摩尔比为 0.3:1 时,3DOM Ce/TiO₂ 复合光催化剂催化效率最高。

参考文献

- [1] 邹继影,刘辉,陈意,等.金属离子掺杂 TiO₂ 光催化降解甲基橙的研究[J].化工新型材料,2017,45(8):167-170.
- [2] 丁鹏,鲁墨弘,朱劫,等.掺氮氧化石墨烯二氧化钛复合材料的合成及其光催化活性[J].现代化工,2016,36(8):101-104.
- [3] 曾斐,梅瑜,成卓韦,等.二氧化钛紫外光催化降解有机废气研究进展[J].环境科学与技术,2013,36(6):91-98.
- [4] 李金英,杨春维,朱琳.TiO₂ 光催化剂磁性掺杂与改性研究进展[J].化工新型材料,2017,45(9):34-36.
- [5] 刘贺峰,赵东风,李石,等.PANI、Fe-N-TiO₂ 复合材料的制备和光催化性能研究[J].现代化工,2015,35(3):120-123.
- [6] Liu S,Chen Y.Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ pow-

ders doped by Fe unevenly[J].Catalysis Communications, 2009,10(6):894-899.

- [7] 赵国升,刘伟,段小月,等.钒酸盐掺杂二氧化钛可见光响应的复合光催化剂的研究进展[J].硅酸盐通报,2013,32(3):434-439.
- [8] 刘万兵,邓健,赵玉宝,等.铁氮共掺杂纳米 TiO₂ 复合膜的制备、光谱分析及光催化活性研究[J].光谱学与光谱分析,2009,29(5):1394-1397.
- [9] 范晓远,鲍锦磊.漂浮型纳米 TiO₂/EP 的制备及其光催化性能[J].硅酸盐通报,2013,32(8):1631-1634.
- [10] 赵而玲,高立国,马廷丽.提供二氧化钛可见光吸收的研究进展[J].表面技术,2017,46(4):38-45.
- [11] 黄东升,陈朝凤,李玉花,等.铁、氮共掺杂二氧化钛粉末的制备及光催化活性[J].无机化学学报,2007,23(4):738-742.
- [12] 牛萍,燕红.含二氧化钛纳米复合膜的制备及对甲基橙的光催化降解[J].硅酸盐通报,2012,31(4):44-48.
- [13] Hao H,Zhang J.The study of Iron(III) and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂, photocatalysts: synthesis, characterization and activity[J].Microporous & Mesoporous Materials,2009,121(1):52-57.
- [14] 赵玉翠,郑经堂,李石.胶晶模板法合成三维有序大孔 TiO₂ [J].化工新型材料,2008,36(2):61-62.
- [15] 李沙沙,刘勇,吴刚,等.金红石相 Ce/TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能[J].化工新型材料,2017,45(1):59-61.

收稿日期:2018-02-11

(上接第 92 页)

- [6] Chen Z H,Wang J H,Yu F,et al.Preparation and properties of graphene oxidemodified poly(melamine-formaldehyde) microcapsules containing phase change material ndodecanol for thermal energy storage[J].Journal of Materials Chemistry A, 2015,3(21):11624-11630.
- [7] Latibari S T,Mehrali M,Mehrali M.Fabrication and performances of micro-encapsulated palmitic acid with enhanced thermal properties[J].Energy Fuels,2015,29(2):1010-1018.
- [8] Yu S Y,Wang X D,Wu D Z.Self-assembly synthesis of micro-encapsulated *n*-eicosane phase-change materials with crystalline-phase-controllable calcium carbonate shell[J].Energy Fuels,2014,28(5):3519-3529.
- [9] 柴云,刘祥萱,王焯军,等.基于非离子复合乳化剂自修复微胶囊的制备[J].科学技术与工程,2016,16(14):263-267.
- [10] Yi H,Yang Y,Gu X Y.Multilayer composite micro-capsules synthesized by pickering emulsion templates and their application in self-healing coating[J].Journal of Materials Chemistry A,2015,3(26):13749-13757.
- [11] 杨文芳,路硕,姚连珍,等.智能光敏变色储能调温微胶囊的制备与表征[J].功能材料,2015,46(17):17131-17134.

- [12] Zhang Y,Wang X D,Wu D Z.Design and fabrication of dual-functional microcapsules containing phase change material core and zirconium oxide shell with fluorescent characteristics [J].Solar Energy Materials & Solar Cells,2015,133(2):56-68.
- [13] Jiang F Y,Wang X D,Wu D Z.Design and synthesis of magnetic microcapsules based on *n*-eicosane core and Fe₃O₄/SiO₂ hybrid shell for dual-functional phase change materials[J].Appl Energy,2014,134(12):456-468.
- [14] 李军,黄际伟,李庆彪.壁材掺杂碳纳米管的相变微胶囊的制备及热性能研究[J].功能材料,2014,45(Z2):110-114.
- [15] 倪卓,白嘉健,曾茵茵.微胶囊碳纳米管储能材料的制备与表征[J].储能科学与技术,2016,5(2):215-220.
- [16] 张来新,朱海云,杨琼.吡啶化学研究的新进展[J].应用化工,2011,40(7):1258-1260.
- [17] 朱靖,刘洋,董振华,等.多壁碳纳米管接枝超支化聚(胺-酯)[J].化工进展,2010,29(11):2119-2124.
- [18] Raymond L,Laurent J,Frank R,et al.Synthesis and reactions of meso-(*p*-nitrophenyl) porphyrins[J].Elsevier,2004,60: 2757-2763.

收稿日期:2016-12-15