

碘铈共掺杂纳米 TiO_2 的制备及可见光光催化性能*

方艳芬¹ 兰天龙¹ 郑云¹ 杨静¹ 邓安平¹ 张爱清² 黄应平^{1**}

(1. 三峡库区生态环境教育部工程研究中心, 宜昌, 443002;

2. 催化材料科学湖北省暨国家民委-教育部共建重点实验室(中南民族大学), 武汉, 430070)

摘要 采用溶胶凝胶法制备了不同原料比例碘铈共掺杂纳米 TiO_2 催化剂, 运用 X 射线光电子能谱(XPS), X 射线衍射(XRD), 透射电镜(TEM)等检测手段对催化剂进行了初步表征. 结果表明, 经过 450 °C 煅烧处理得到的 TiO_2 、铈掺杂 TiO_2 以及碘铈共掺杂 TiO_2 催化剂均为锐钛矿相, 掺杂的 Ce 和 I 原子可能以 I—Ce—O 及 O—Ti—I 等键合方式进入 TiO_2 晶格内部, 此外, I-Ce 离子共掺杂能有效降低 TiO_2 表面的电子-空穴对的复合. 以染料罗丹明 B(Rhodamine B, RhB) 和无色小分子水杨酸(Salicylic acid, SA) 为降解的目标化合物, 发现碘铈共掺杂的最佳物质的量之比为 $n_{\text{Ce}}: n_{\text{I}}: n_{\text{Ti}} = 0.04:0.05:1$, 即 $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$ 催化剂在可见光照射下($\lambda > 420 \text{ nm}$)降解目标化合物其光化学活性明显优于单掺铈的 TiO_2 催化剂和未掺杂的 TiO_2 . 该催化反应涉及到空穴氧化, 并伴有羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)及 H_2O_2 等氧化物物种的产生.

关键词 碘铈共掺杂, TiO_2 , 制备, 可见光光催化.

纳米 TiO_2 因其稳定的化学性质、价廉无毒等独特性能, 已日益成为光催化技术研究热点. 但由于 TiO_2 的禁带宽度高达 3.2 eV (318 nm), 存在着对太阳光利用低的应用瓶颈. 因此, 通过改性 TiO_2 来窄化其禁带宽度, 提高 TiO_2 的可见光活性是光催化研究领域的突破方向. 以往研究主要集中在对非金属离子^[1-3]、过渡态金属离子^[4]以及稀土元素^[5]等单一离子的掺杂研究. 而近年, 研究发现采用多离子协同共掺杂法可以更大程度地提高 TiO_2 的可见光活性, 如 N-F-^[6]、C-N-^[7]、B-F-^[8]、metal ion-N-^[9]、C-N-S-^[10] 等元素共掺杂后, 均比单一元素掺杂的可见光催化活性要高.

研究发现, 金属离子和非金属离子的共同掺杂可以抑制光生载流子的复合, 两者的协同作用能大大提高 TiO_2 可见光催化性能^[9-12]. 其中, 掺杂稀土离子能促进 TiO_2 的晶格畸变, 调控相变温度, 显著提高了 TiO_2 对可见光的响应能力^[5-13]. 陈其凤等^[14]制备的 Ce-Si/ TiO_2 催化剂, 因铈的掺杂能促进晶格畸变产生较多的氧空位而具备更高的可见光活性. 单质碘作为一种优良的非金属离子掺杂剂^[15-16], 它不仅对可见光区的光子有较强的吸收能, 而且毒性低, 又能很好地溶于 TiO_2 的前驱体中. 同时, 在高温处理过程中, 包夹在 TiO_2 内的碘不会因高温而氧化, 而未被 TiO_2 包夹的碘则能轻易挥发^[17], 目前未见碘铈共掺杂光催化剂的研究报道.

本文利用溶胶凝胶法制备了碘和铈共掺杂的催化剂, 以罗丹明 B(RhB) 的降解实验作为探针反应, 研究 Ce-I- TiO_2 具有可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)光催化活性的最佳掺杂量, 同时对 TiO_2 、铈掺杂 TiO_2 以及碘铈共掺杂 TiO_2 催化剂采用 XPS, XRD, TEM 等检测手段对该催化剂进行了物理表征. 在可见光照射下通过研究碘铈共掺杂光催化剂对有机染料 RhB 及无色有机小分子水杨酸(SA)光催化降解特性, 探讨了其光催化降解机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

罗丹明 B(RhB): $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液; 苯甲酸: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液; 水杨酸(SA):

2011 年 5 月 31 日收稿.

* 国家自然科学基金(20877048); 国家自然科学基金(21177072); 湖北省创新群体(2009CDA020); 催化材料科学湖北省暨国家民委-教育部共建重点实验室开放基金(chel10007)资助.

** 通讯联系人, Tel: 0717-6392899; E-mail: huangyp@ctgu.edu.cn

$5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 辣根过氧化物酶(POD): $1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (10 mg POD 溶在 10 mL 二次蒸馏水中, 制得的溶液于 5°C 左右保存); N,N-二乙基对苯二胺(DPD): $10.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (0.1 g DPD 溶在 10 mL 二次蒸馏水中); 实验所需其它试剂均为分析纯; 所用水均为二次蒸馏水。

H-7500 透射电子显微镜(TEM)(日本, Hitachi); D/max2500 型射线衍射仪(XRD)(日本, Rigaku); UV-3100 型紫外-可见分光光度计(日本, Hitachi); F-4500 荧光分光光度计(日本, Hitachi); Multilab 2000X-射线光电子能谱仪(美国, VG); 2487 型高效液相色谱仪(美国, Waters)。

1.2 催化剂的制备

取 10 mL 无水乙醇, 5 mL TBOT(钛酸丁酯, AR) 剧烈搅拌下逐滴加入 8.5 mL 无水乙醇、0.25 mL 浓盐酸、0.6 mL 蒸馏水及适量 I_2 或 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合液, 得到浅黄色的透明溶胶, 形成凝胶后于室温静置陈化 12 h 以上, 将凝胶于 80°C 充分干燥后碾成粉末, 在马弗炉中 450°C 煅烧 2 h, 即可制成淡黄色粉末状的催化剂。掺杂量的确定分两个步骤: 首先制备 Ce-TiO₂ 催化剂, 掺杂比例选取 $n_{\text{Ce/Ti}} = 0.03$ 、0.04、0.06、0.09, 确定其最佳掺杂量为 $n_{\text{Ce/Ti}} = 0.04$ 之后, 再改变碘的掺杂比例制备得到 I-Ce/TiO₂ 催化剂, 掺杂比例满足 $n_{\text{I/Ti}} = 0.02$ 、0.05、0.08、0.10。

1.3 样品的表征

催化剂的 X 射线粉末衍射谱(XRD)在 D/max2500 型 XRD 仪上测定。电压 40 kV, 电流 40 mA; 催化剂的形貌用 H-7500 型透射电子显微镜(TEM)观察; 紫外-可见漫反射光谱在 UV-3100 型紫外-可见分光光度计上测定; X 射线光电子能谱(XPS)在 Multilab 2000X-射线光电子能谱仪上测定。

1.4 光催化降解 RhB

取 1 mL $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 溶液定容至 50 mL, 放入到 70 mL 圆柱形硬质石英瓶中, 并加入 30 mg 催化剂, 调节 pH 至一定值后, 在暗处搅拌 30 min 让催化剂与染料达到吸附平衡。在 $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ 的可见光下反应, 每隔一定时间取样, 然后在紫外-可见分光光度计上测出其在 554 nm 处的吸光度。

1.5 反应过程中活性物种的跟踪测定

羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的测定 在 10 mL 具塞比色管中加入 1 mL $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯甲酸, 取 1 mL 样品加入比色管中反应 10 min, 在分子荧光光度计上进行测量, 使激发波长(λ_{Ex}) = 281 nm, 发射波长(λ_{Em}) = 314 nm, 夹缝宽度均为 10 nm。所测得的相对荧光强度 ΔF 为产生的 $\cdot\text{OH}$ 的相对含量^[18]。

H_2O_2 的测定 在 10 mL 具塞比色管中加入 30 μL 0.1% POD 溶液, 1 mL 磷酸缓冲溶液(NaH_2PO_4 -NaOH, pH 6.80), 150 μL 1.0% DPD 溶液和 1 mL 反应液并定容至 5 mL, 以反应液做空白, 于 515 nm 处测定吸光度 A , 该值可用来表示体系中产生的 H_2O_2 含量。

KI 捕获空穴实验 取 1 mL $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB, 30 mg 催化剂和 0.498 g KI, 调 pH 值至 5.0 后用蒸馏水定容至 50 mL, 超声分散为均一透明溶液。先置于暗处 30 min, 使之达到吸附平衡, 再置于可见光下反应, 间隔时间取样, 离心后取上清液, 分别于 288 nm (I_3^-) 和 554 nm (RhB) 下测溶液的吸光度。

1.6 催化剂对无色小分子有机物 SA 的降解

在 70 mL 圆柱形硬质光反应瓶中依次加入 1 mL $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SA, 一定量催化剂, 定容到 50 mL, 置于暗室搅拌以达到吸附-解吸平衡。然后可见光照射($\lambda \geq 420 \text{ nm}$), 于不同时间间隔取样, 高速离心, 用高效液相法色谱检测 SA 的浓度。色谱条件: 流动相 45% 甲醇、55% 磷酸盐(KH_2PO_4 , pH 3.5), 固定相 C_{18} 柱, 柱温 30°C , 流速 $0.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。检测波长为 278 nm。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 为 TiO₂、Ce-TiO₂、Ce-I-TiO₂ 催化剂的 XRD 图谱, 发现其 2θ 在 25.3° 、 37.9° 、 48.1° 、 54.0° 和 63.0° 等处有锐钛矿特征衍射峰, 表明掺杂前后的 TiO₂ 均为锐钛矿型。根据 Scherrer 公式: $D = 0.89\lambda / \beta \cos\theta$ 计算出各催化剂的平均粒度, 结果见表 1, 可以发现, TiO₂ 掺杂一定量 Ce 后, 其平均粒径有所增大, 这可能是由于 Ce 导致 TiO₂ 的晶格畸变所致, 而当再引入适量的 I 离子后, 平均粒径下降到接近单纯 TiO₂。同时, 与其它催化剂相比, $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$ 催化剂在锐钛矿(101)晶面处的峰更加尖锐, 这表明共掺

杂后粒度更为均匀.

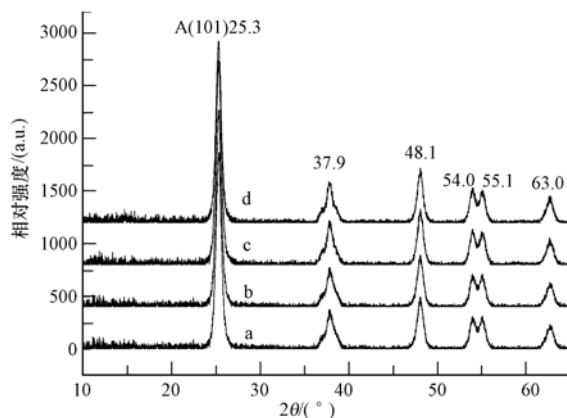


图1 不同 TiO_2 催化剂的 XRD 图

a. TiO_2 ; b. $\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$; c. $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$; d. $\text{I}_{0.08}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$

Fig. 1 XRD patterns of different TiO_2 catalysts

表1 不同催化剂的相组成及晶胞参数

Table 1 Phase composition and lattice parameters of different TiO_2 catalysts

	平均粒度/nm	晶格宽度 $d/\text{\AA}$	晶型	2θ
TiO_2	12.71	3.5145	锐钛矿相	25.32
$\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$	13.10	3.5146	锐钛矿相	25.32
$\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$	12.71	3.5123	锐钛矿相	25.34
$\text{I}_{0.08}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$	13.06	3.5057	锐钛矿相	25.39

2.2 TEM 分析

图2所示是 TiO_2 、 Ce-TiO_2 、 Ce-I-TiO_2 的 TEM 图. 可以看出, 3 种催化剂粒度均匀, 分散性好, 平均晶粒尺寸在 10 nm 左右, 与 Scherrer 公式计算的结果一致.

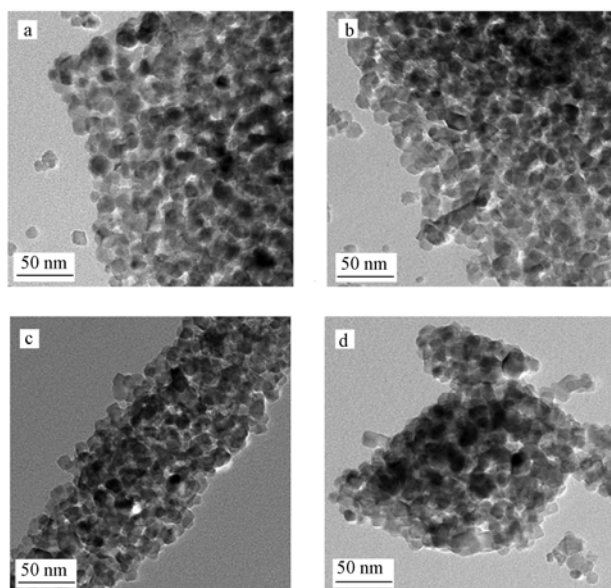


图2 不同催化剂的透射电镜图

a. TiO_2 ; b. $\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$; c. $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$; d. $\text{I}_{0.08}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$

Fig. 2 TEM images of different TiO_2 catalysts

2.3 XPS 分析

图3为 $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$ 催化剂的XPS全谱图,可以看出,催化剂中存在Ti、I、Ce和O等元素。 $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$ 的Ti 2p_{1/2}和Ti 2p_{3/2}的电子结合能峰分别在464.4 eV和459.0 eV(TiO_2 Ti 2p_{3/2}: 458.6 eV)(图3(b)). 相比纯的 TiO_2 , $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$ 的Ti 2p_{3/2}的电子结合能向高能偏移0.4 eV,表明 $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$ 中的Ti与阴离子间的电子相互作用与单纯的 TiO_2 不一样,可能 TiO_2 晶格中O被I取代或存在着间隙I(如:Ti-I-Ti, Ti-O-I-Ti),这是因为在化学键作用下I(电负性2.66)对电子的吸引力要远低于氧(电负性3.44),导致Ti原子周围的电子密度增大的缘故. 此外,图3(e)中的620.2 eV和624.4 eV,分别归属于 I_2 3d_{5/2}(620.8 eV)^[19]和TiI的 I^- 3d_{5/2}(625.2 eV)^[20], I_2 电子结合能降低了0.6 eV有可能跟包裹 I_2 的环境有关,而TiI的存在说明有部分 I^- 进入 TiO_2 晶格内形成Ti—I键. 同时,由于TiI的 I^- 3d_{5/2}的电子结合能向低能偏移0.8 eV,说明可能存在Ce—I键,因为Ce(1.2)的电负性要低于Ti(1.5),导致I周围的电子云密度降低因而电子结合能降低.

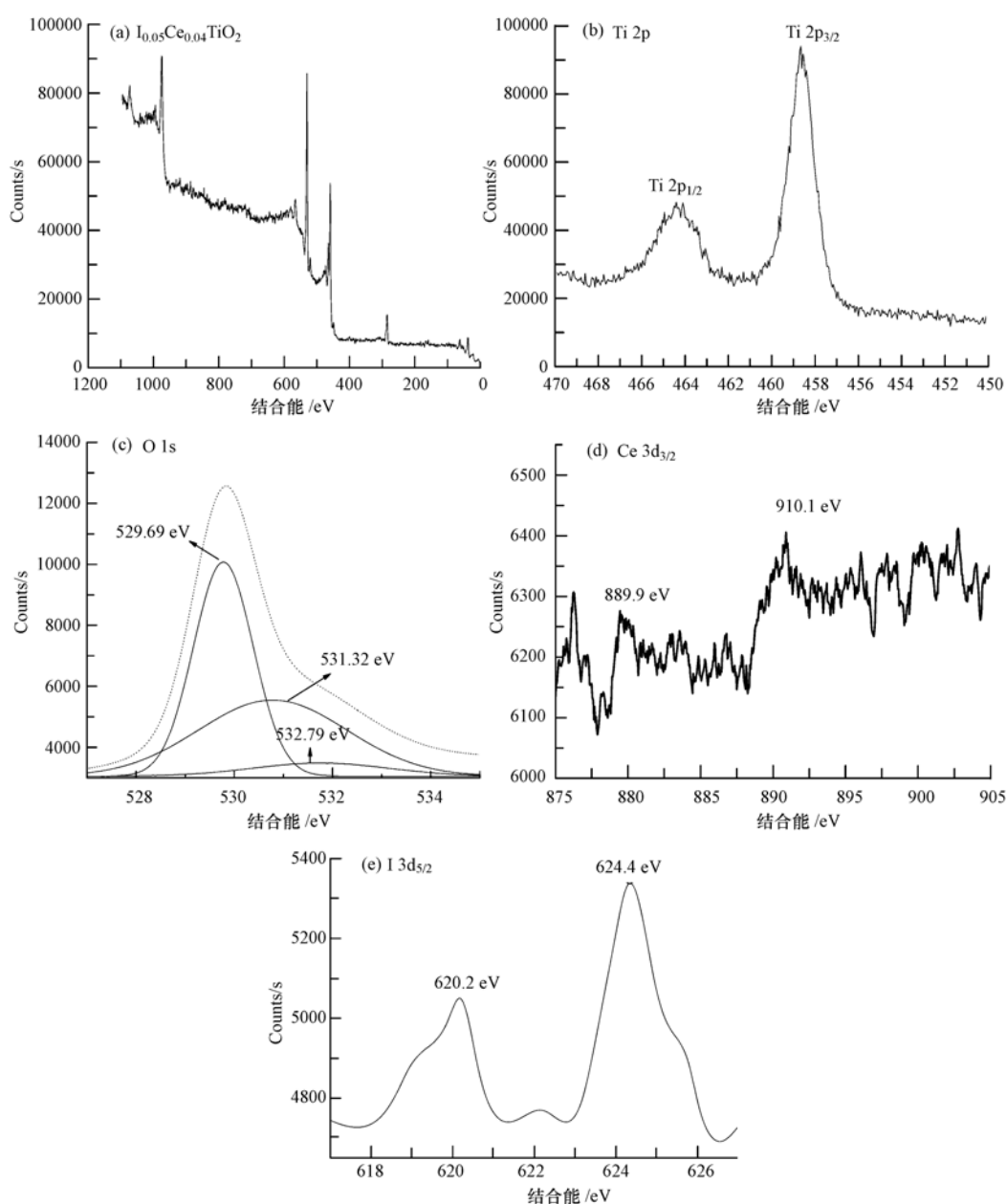


图3 共掺杂 TiO_2 的XPS谱图

(a) $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$; (b) Ti 2p; (c) O 1s; (d) Ce 3d_{3/2}; (e) I 3d_{5/2}

Fig.3 XPS spectra of the TiO_2 catalysts

这一点也可以从 Ce 的电子结合能来得到验证,图 3(d) 中 889.9 eV 处的峰对应 CeO₂ 的 Ce⁴⁺ 3d_{3/2} 能谱峰,910.1 eV 为 Ce₂O₃ 的 Ce³⁺ 3d_{3/2} 能谱峰(Ce₂O₃:907.1 eV)^[21],与 Ce₂O₃ 相比,I_{0.05}Ce_{0.04}TiO₂ 催化剂的 Ce³⁺ 3d_{3/2} 的电子结合能向高能偏移 0.3 eV,这可能是形成了 Ce—I 键,因为 I(电负性 2.66)对成键电子的吸引力要远低于氧(电负性 3.44),导致 Ce 周围的电子密度增大.同时,由于 Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 共存,在光激发下,Ce⁴⁺ 发生 f→d 跃迁及 Ce⁴⁺—O 电荷跃迁容易捕获光生电子成为 Ce³⁺,而 Ce³⁺ 可以捕获光生空穴而成为 Ce⁴⁺,因此,Ce⁴⁺/Ce³⁺ 电子对的存在能明显地抑制光生载流子的复合.可以推测,掺杂的 Ce 和 I 元素均可能参与到 TiO₂ 晶格内部的成键作用,如形成 I—Ce—O、O—Ti—I、I—Ce—O 等键.

图 3(c) 对应于 TiO₂ 表面的 O(1s) 峰,经 Gaussian 分峰拟合后有 3 个吸收峰:529.69 eV、531.32 eV 和 532.79 eV.其中,531.32 eV 处的峰对应于为样品表面吸附羟基(—OH)中的 O(1s) 峰,这可能是由于铈和碘的掺入促使催化剂表面产生了氧缺位.

2.4 紫外可见漫反射分析

图 4 为催化剂的紫外可见漫反射图谱.按照 Bian L^[22] 关于禁带宽度的公式,以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图即得到图 4,发现碘铈共掺杂的催化剂的禁带宽度为 2.76 eV,使单纯的 TiO₂ ($E_g = 3.14$ eV) 的禁带宽度得到有效的窄化.这表明碘铈共掺杂使 TiO₂ 的光响应红移,提高了其对可见光的利用率.这可能是由于碘在 TiO₂ 的导带和价带中间引入新的杂质轨道,进而窄化了禁带宽度^[16].

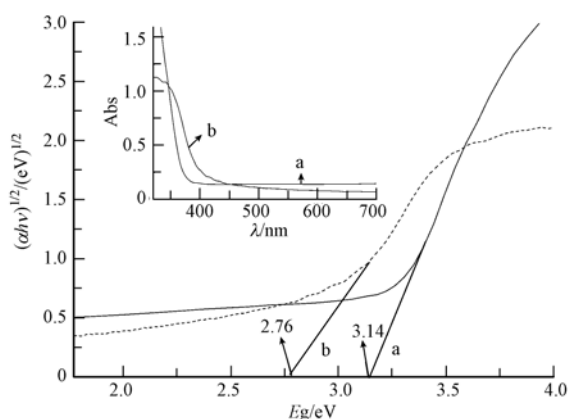


图 4 不同催化剂的紫外可见漫反射光谱

a. TiO₂; b. I_{0.05}Ce_{0.04}TiO₂

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflection spectrum of TiO₂ catalysts

2.5 最佳掺杂量的确定

以降解 RhB 的反应为探针,试验了不同掺 Ce 量对降解动力学曲线的影响,发现均符合零级动力学,反应动力学常数见表 2,可以发现,Ce_{0.04}TiO₂ 的降解速率最快($k = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),最佳的掺杂量为 $n_{\text{Ce/Ti}} = 0.04$.然后,在确定 Ce 掺杂量的基础上,进一步确定了最佳的 I 离子掺杂量,结果见图 5.可以看出,随着碘掺杂量的增加,催化剂的活性不断提高,达到最佳掺杂量($n_{\text{I/Ti}} = 0.05$)后活性反而降低.因此,得到优化的最佳掺杂量是 I_{0.05}Ce_{0.04}TiO₂ 催化剂($k = 6.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).这也说明碘和铈共掺杂能明显提高 TiO₂ 的可见光活性,其光催化动力学常数 k 约为 TiO₂ ($k = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 的 3 倍,为 Ce_{0.04}TiO₂ 催化剂($k = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 的 2 倍.

表 2 不同催化剂降解 RhB 的动力学曲线

Table 2 Kinetic curves of the degradation of RhB by different catalysts

	TiO ₂	Ce _{0.03} TiO ₂	Ce _{0.04} TiO ₂	Ce _{0.06} TiO ₂	Ce _{0.09} TiO ₂
动力学常数 k ($\times 10^{-3}$) / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	6.49	4.44	10.71	10.49	4.98

2.6 降解水杨酸(SA)

SA 为无色有毒的有机小分子,为了验证催化剂本身能被可见光激发来催化降解有机物,而非仅仅是染料的光敏化作用,本文选择其作为降解底物,其降解动力学曲线见图 6.从图 6 可以看出,在暗反应

条件下, $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$ 催化剂约经过 5 h 达到吸附平衡. 在可见光照射下, 相对 TiO_2 来说, 共掺杂的催化剂降解 SA 的速率比单独掺铈的催化剂要快, 且均远高于单纯的 TiO_2 体系.

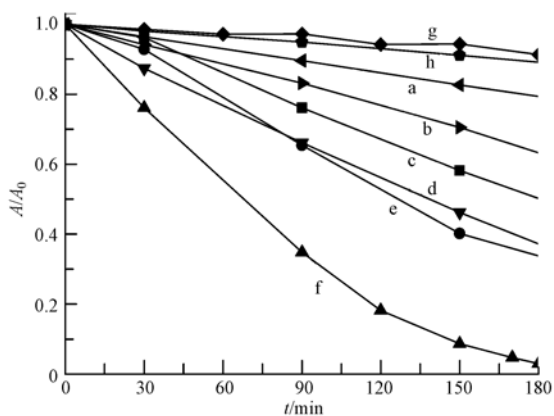


图 5 不同催化剂降解 RhB 的动力学曲线

- a. $\text{I}_{0.02}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$; b. TiO_2 ; c. $\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$; d. $\text{I}_{0.08}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$;
e. $\text{I}_{0.10}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$; f. $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$; g. Dark, TiO_2 ;
h. Dark, $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$

$[\text{RhB}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Cata.}] = 0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.0$

Fig. 5 Kinetic curves of degradation of RhB

using different catalysts

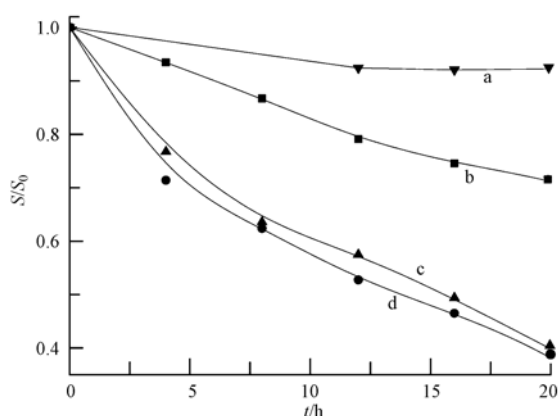


图 6 可见光照射下水杨酸的光催化降解

- a. dark $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$; b. TiO_2 ; c. $\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$;
d. $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$

Fig. 6 Photodegradation of SA under visible light irradiation

2.7 中间产物的测定

2.7.1 荧光法测定 $\cdot\text{OH}$

苯甲酸被 $\cdot\text{OH}$ 氧化后生成苯基荧光酮, 该物质具有较好的荧光性, 借此可以间接地评价 $\cdot\text{OH}$ 的产率. 图 7 是利用苯甲酸法测定反应过程中 $\cdot\text{OH}$ 含量的变化. 结果表明, 在相同条件下, TiO_2 基本不产生 $\cdot\text{OH}$, $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$ 催化剂在暗反应条件下也不产生 $\cdot\text{OH}$, 而在可见光下降解 RhB 过程中生成 $\cdot\text{OH}$ 的含量随反应的进行而逐渐积累, 在 30 min 时达到最大积累量并趋于稳定, 说明该催化过程存在 $\cdot\text{OH}$ 的氧化机理.

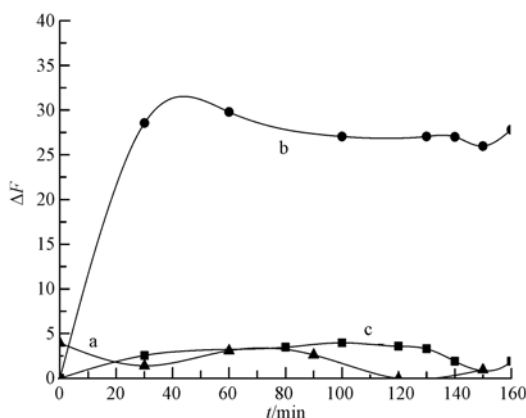


图 7 不同条件下 $\cdot\text{OH}$ 相对含量的变化

- a. dark $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$; b. vis $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$; c. vis TiO_2 ; $[\text{RhB}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Cata.}] = 0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.0$

Fig. 7 Change of relative concentration of $\cdot\text{OH}$ under different conditions

2.7.2 H_2O_2 的测定

图 8 是利用 H_2O_2 氧化 POD-DPD 形成粉红色 DPD^+ 来检测光催化体系产生 H_2O_2 的量. 实验发现, $\text{I}_{0.05}\text{Ce}_{0.04}\text{TiO}_2$ 催化剂在降解 RhB 时溶液在 515 nm 处的吸光度随着反应的进行而积累, 并在 60—120 min 内达到最大值, 随着反应的继续进行而消耗减小. 在同样的条件下, 单独 TiO_2 降解 RhB 时溶液在 515 nm 处的吸光度值几乎不变. 说明碘铈共掺杂显著的提高了 TiO_2 的可见光活性. 文献已报道 H_2O_2 中的 O 原

子完全来源于氧气,这表明体系中有 O₂^{·-} 的产生^[23].

2.7.3 KI 捕获空穴

为了进一步验证 I_{0.05}Ce_{0.04}TiO₂ 催化剂能直接被可见光激发,本文外加了空穴捕获剂 KI 来验证其催化氧化机理.因为在染料-碘化钾的光催化体系中,I⁻ 能够快速与捕获光生空穴发生氧化反应生成 I,继而进一步生成 I₃⁻ 离子.其氧化机理如下^[24]:



图 9 反映了 KI-RhB 体系中 RhB 不同条件下的降解(曲线 a—c)和 I₃⁻ 的变化(曲线 d).实验发现,与不加 KI(曲线 c)的 I_{0.05}Ce_{0.04}TiO₂/RhB 降解体系相比,加入 KI 后该催化剂对 RhB 的降解速率明显降低(曲线 b),这表明有部分空穴因抽身参与 KI 捕获反应而减缓了其对 RhB 的降解,从而导致体系中空穴捕获 KI 后产生的 I₃⁻ 含量逐渐增多(曲线 d),由此可以推测,I_{0.05}Ce_{0.04}TiO₂ 催化剂在可见光激发下产生了大量空穴是造成底物降解的主要原因.这些空穴可能伴随着价带上的电子被激发后跃迁到导带而产生,同时相应地产生系列氧化物种,包括 ·OH、O₂^{·-}、H₂O₂ 等,这些氧化物种对底物也起着良好的降解作用.

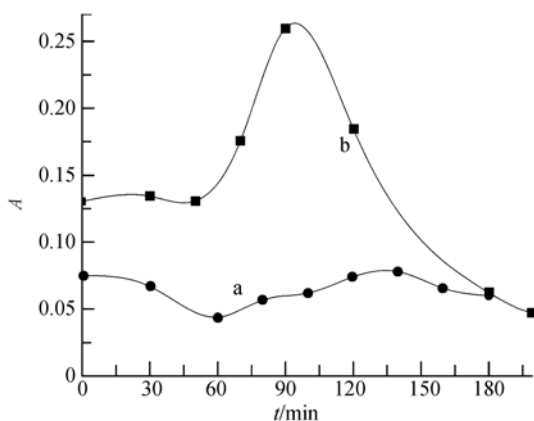


图 8 H₂O₂ 的跟踪测定

a. TiO₂; b. I_{0.05}Ce_{0.04}TiO₂

[RhB] = 1.0 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹, [Cata.] = 0.6 g·L⁻¹, pH = 5.0

Fig. 8 Determination of H₂O₂

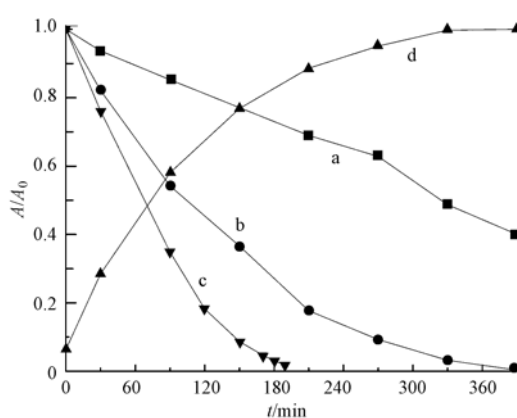


图 9 不同体系中 KI 的光催化氧化

a. TiO₂; b. (KI + Ce-I-TiO₂) RhB;

c. (Ce-I-TiO₂) RhB; d. (Ce-I-TiO₂) I₃⁻

Fig. 9 Photocatalytic oxidation of KI solution under different systems

3 结论

制备和表征了碘铈共掺杂的 TiO₂ 催化剂,以降解 RhB 和 SA 为探针反应,优化最佳掺杂量,得到最佳的制备方案,并研究该光催化反应的机理.结果表明:

(1) I_{0.05}Ce_{0.04}TiO₂ 催化反应涉及到空穴氧化,并伴有 ·OH、O₂^{·-}、H₂O₂ 等氧化物种的产生,表明该催化剂能被可见光激发并发生催化降解反应.

(2) 碘铈共掺杂的最佳物质的量之比为 n_{Ce}:n_I:n_{Ti} = 0.04:0.05:1,即 I_{0.05}Ce_{0.04}TiO₂ 催化剂,该催化剂的可见光光活性明显优于单掺铈的 Ce-TiO₂ 催化剂和 TiO₂.

(3) 掺杂的 Ce 和 I 元素均可能参与到了 TiO₂ 的晶格内部的成键作用,如形成有 O—Ti—I、I—Ce—O 等键;

(4) 采用 I-Ce 离子共掺杂能有效地降低 TiO₂ 表面电子与空穴的复合率.

参 考 文 献

- [1] Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi, et al. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 265(1): 115-121
- [2] Sakthivel S, Kisch H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(40): 4908-4911
- [3] Yang J, Chen D X, Deng A P, et al. Visible light-induced N-doped TiO₂ nanoparticles for the degradation of microcystin-LR[J]. *Science China Chemistry*, 2010, 53(8): 1793-1800
- [4] 徐自力, 杨秋景, 刘尚, 等. 掺铁 TiO₂ 对庚烷气相光催化活性的研究[J]. *环境化学*, 2004, 23(4): 376-380
- [5] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 207(2): 151-157
- [6] Haneda H, Hishita S, Ohashi N. Visible-light-driven N-F-codoped TiO₂ photocatalysts synthesis by spray pyrolysis and surface characterization[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(10): 2588-2595
- [7] Chen D, Jiang Z, Geng J, et al. Carbon and nitrogen co-doped TiO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46(9): 2741-2746
- [8] Reyes-Garcia E A, Sun Y, Raftery D. Solid-state characterization of the nuclear and electronic environments in a boron- fluoride co-doped TiO₂ visible-light photocatalyst[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(45): 17146-17154
- [9] Sakatani Y, Ando H, Okusako K, et al. Metal ion and N co-doped TiO₂ as a visible-light photocatalyst[J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(7): 2100-2108
- [10] Dong F, Zhao W, Wu Z. Characterization and photocatalytic activities of C, N and S co-doped TiO₂ with 1D nanostructure prepared by the nano-confinement effect[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(36): 365607
- [11] Wei H, Wu Y, Lun N, et al. Preparation and photocatalysis of TiO₂ nanoparticles co-doped with nitrogen and lanthanum[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(4): 1305-1308
- [12] Kim S W, Khan R, Kim T J, et al. Synthesis, characterization, and application of Zr, S co-doped TiO₂ as visible-light active photocatalyst [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2008, 29(6): 1217-1223
- [13] 魏丽芳, 郑先君, 魏永杰, 等. 铂掺杂二氧化钛的 TiO₂ 的制备及光催化乳酸制氢的研究[J]. *环境化学*, 2011, 30(5): 989-992
- [14] 陈其凤, 姜东, 徐耀, 等. 溶胶-凝胶-水热法制备 Ce-Si/TiO₂ 及其可见光催化性能[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(4): 617-623
- [15] Hong X, Wang Z, Cai W, et al. Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(6): 1548-1552
- [16] Su W, Zhang Y, Li Z, et al. Multivalency iodine doped TiO₂: preparation, characterization, theoretical studies, and visible-light photocatalysis[J]. *Langmuir*, 2008, 24(7): 3422-3428
- [17] 杨陈, 杨昌军, 法文君, 等. 单质碘掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂的制备及性能[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2008, 54(6): 645-649
- [18] Ishibashi K, Fujishima A, Watanabe T, et al. Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique [J]. *Electrochem Commun*, 2000, 2(3): 207-210
- [19] MacDiarmid A G, Heeger A J. Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene, (CH)_x, and its derivatives[J]. *Synthetic Metals*, 1980, 1(2): 101-118
- [20] Banna M S, Slaughter A R, Mathews R D. A study of atomic iodine and molecular thallium iodide by X-ray photoelectron and auger electron spectroscopy[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1986, 40(4): 317-328
- [21] Ingo G M, Paparazzo E, Bagnarelli O, et al. XPS studies on cerium, zirconium and yttrium valence states in plasma-sprayed coatings[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1990, 16(1/12): 515-519
- [22] Bian L, Song M, Zhou T, et al. Band gap calculation and photo catalytic activity of rare earths doped rutile TiO₂[J]. *Journal of Rare Earths*, 2009, 27(3): 461-468
- [23] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chemical reviews*, 1995, 95(1): 69-96
- [24] 沈晶晶, 刘畅, 朱育丹, 等. 介孔 TiO₂ 的水热法制备及其光催化性能[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(5): 1013-1018

Preparation and photocatalytic properties of I-Ce co-doped nano TiO₂

FANG Yanfen¹ LAN Tianlong¹ ZHENG Yun¹ YANG Jing¹ DENG Anping¹
ZHANG Aiqing² HUANG Yingping¹

(1. China Engineering Research Center of Eco-Environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, China Three Gorges University, Yichang, 443002, China; 2. Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of the State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, South-Central University for Nationalities, Wuhan, 430070, China)

ABSTRACT

I/Ce co-doped TiO₂ nanoparticles with different doping contents were prepared by sol-gel method, and characterized by XPS, XRD and TEM. The results showed that the TiO₂, Ce-TiO₂ and Ce-I-TiO₂ catalysts were anatase after 450 °C calcination. Ce and I atoms possibly entered the crystal lattice to form I—Ce—O and O—Ti—I bonds. Moreover, I-Ce co-doping could efficiently decrease the recombination rate of the electron/hole pairs. The degradation of rhodamine B (RhB) and salicylic acid (SA) were used as the probe reactions to determine the optimal concentration of Ce and I. The results indicated that the optimal molar ratio was $n_{\text{Ce}} : n_{\text{I}} : n_{\text{Ti}} = 0.04 : 0.05 : 1$, and the I_{0.05}Ce_{0.04}TiO₂ catalyst had better activity than Ce-TiO₂ and TiO₂ catalyst under visible light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$). The photocatalytic process mainly involves hole oxidation mechanism along with the formation of $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ and H_2O_2 .

Keywords: I-Ce doped, TiO₂, preparation, visible light photocatalysis.