

Preparation of Copper and Cerium Co-Doped TiO₂ Photo-Catalysts with Microwave Irradiation in Ionic Liquid and Microwave Enhanced Photo-Catalytic Activity

Leiqing Wang¹, Guiqin Zhang², Xianjun Bi^{1*}

¹Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming

²Department of Husbandry and Veterinary, Yunnan Agriculture Vocational and Technical College, Kunming

Email: [*bixj159@aliyun.com](mailto:bixj159@aliyun.com)

Received: Jan. 22nd, 2014; revised: Feb. 17th, 2014; accepted: Feb. 25th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Copper and cerium co-doped TiO₂ photo-catalyst TiO₂-Cu-Ce were obtained using titanium tetrabut-oxide as a precursor in [Bmim]PF₆ ionic liquids which were prepared by microwave irradiation at room temperature. The crystal structure of catalytic samples were measured and characterized by XRD, IR, SEM, BET with the related analysis software. Catalytic degradation reaction could be quantified in terms of methyl orange with microwave irradiation (MW), ultraviolet lamp light (UV), and microwave irradiation-ultraviolet lamp light (MW-UV). The results indicated that the optimized conditions of copper and cerium co-doped TiO₂ were prepared at an n(Cu)/n(Ti) ratio 0.025, n(Ce)/n(Ti) ratio 0.050, dried in microwave with the power of 210 W for 20 min and calcined at 500°C for 2 h. When the catalyst used to degrade methyl orange, the degradation rates of methyl orange under MW, UV and MW-UV were respectively 6.89%, 96.91%, 99.85%. Moreover, the degradation rate of methyl orange with MW-UV was all along the highest under the three degradation conditions, which indicated the microwave irradiation had the strengthening effect for degradation of methyl orange when TiO₂-Cu-Ce used as the photo-catalyst. Structure analysis of catalyst showed that the main reason for the higher photo-catalytic activity was that TiO₂-Cu-Ce had got higher surface area, almost similar particle size, larger total pore volume and wider average pore size.

Keywords

Microwave; Ionic Liquid; Copper and Cerium Co-Doped; TiO₂ Photo-Catalysts; Microwave Enhancement

*通讯作者。

微波助离子液体中铜 - 铈共掺杂TiO₂光催化剂的制备及微波强化光催化活性

王雷清¹, 张桂琴², 毕先钧^{1*}

¹云南师范大学化学化工学院, 昆明

²云南农业职业技术学院畜牧兽医系, 昆明

Email: bixj159@aliyun.com

收稿日期: 2014年1月22日; 修回日期: 2014年2月17日; 录用日期: 2014年2月25日

摘 要

在[Bmim]PF₆离子液体中, 用微波辐射干燥的方法制备了铜 - 铈共掺杂纳米二氧化钛光催化剂TiO₂-Cu-Ce, 用IR、XRD、SEM、BET对催化剂进行了表征。通过测试催化剂TiO₂-Cu-Ce对甲基橙溶液的微波(MW)、紫外(UV)、微波 - 紫外(MW-UV)三种条件下的降解率, 着重考察了微波加热功率、微波加热时间、煅烧温度、煅烧时间及铜和铈掺杂量等因素对TiO₂-Cu-Ce催化活性的影响。结果表明, 掺杂物质硝酸铜和硝酸铈与钛酸丁酯的物质的量之比分别为 $n(\text{Cu})/n(\text{Ti}) = 0.025$ 和 $n(\text{Ce})/n(\text{Ti}) = 0.050$, 在微波功率为210 W时干燥20 min, 再在高温箱式电阻炉中于500℃下煅烧2 h, 所制得的TiO₂-Cu-Ce催化剂具有较高的光催化活性; 在MW、UV和MW-UV三种降解条件下, TiO₂-Cu-Ce对甲基橙的降解率分别为6.89%、96.91%、99.85%; 并且在三种降解条件下, 甲基橙降解率始终是: MW-UV > UV > MW。这表明在紫外光照条件下, 微波辐射具有强化TiO₂-Cu-Ce催化剂降解甲基橙的作用。催化剂结构分析表明, TiO₂中掺入铜和铈后制得的催化剂, 具有粒径均匀, 比表面积、孔容、平均孔径和半孔宽均较大等特点, 这也是TiO₂-Cu-Ce催化剂具有较高的光催化活性的主要原因。

关键词

微波; 离子液体; 铜 - 铈共掺杂; 二氧化钛光催化剂; 微波强化

1. 引言

近年来, 煤、石油、天然气等能源造成的环境污染和不可再生问题日益显现, 太阳能蕴藏量丰富(约可用五十亿年)同时不会产生废气来污染环境, 因此太阳能的利用越来越受到人们重视。TiO₂作为半导体催化剂可以利用紫外光进行光催化反应, 而大多数研究者希望通过TiO₂改性处理, 能够生产出可利用太阳能的新型光催化材料, 以应用于催化工业以降低生产成本[1] [2]。对TiO₂进行改性处理的方法有很多, 比如制备纳米粒子、纳米线、纳米管、纳米薄膜等[3]-[5], 还有金属、非金属、复合材料等的单掺杂、共掺杂以及某些材料上的负载等方法[6]-[10]。

离子液体具有几乎为零的蒸气压、高热稳定性、强溶解能力和两亲性等优点, 可以在互不相溶的两相中将两相混合均匀, 形成的纳米粒子不易团聚、分散性好, 在催化领域备受关注[6]-[10]。微波是一种电磁波, 由于微波加热具有加热均匀、受热无温度梯度、升温速率快等优点, 因而与常规反应相比, 微波加热能够加快反应进行, 极大地缩短反应时间, 所以微波加热被广泛用于纳米材料的制备等众多领域中[6]-[11]。

最近,本课题组开展了微波助离子液体介质中金属离子掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备,以及微波强化光催化活性的研究,旨在进一步提高 TiO₂ 催化剂的光催化活性[6]-[10]。根据文献报道,在常规条件下金属离子 Cu²⁺和 Ce⁴⁺共掺杂能够使 TiO₂ 催化剂的光催化性能得以提高[12]-[14],因而本文探讨微波助离子液体介质中 Cu²⁺和 Ce⁴⁺共掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备,并通过其对甲基橙的降解,考察其光催化性能,通过反应条件的优化以求进一步提高 TiO₂ 催化剂的光催化活性。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂、仪器、离子液体的制备、催化剂的 XRD 等表征方法等详见文献[6]-[10]

硝酸铜、硝酸铈、钛酸丁酯、1-甲基咪唑、溴代正丁烷均为分析纯, XH-300UL 电脑微波超声波紫外光组合催化合成仪、XH-200A 电脑微波固液相合成/萃取仪均为北京祥鹤科技发展有限公司、美国康塔公司 NOVE2000-e 型表面分析仪、XL30ESEM-TMP 型扫描电子衍射显微镜(荷兰)、Ten Sor27 型红外光谱仪(德国 Bruker)。

2.2. TiO₂-Cu-Ce 催化剂的制备

强烈搅拌下,往 17.5 mL 的无水乙醇中逐滴滴加 3.4 mL 的钛酸丁酯和一定量的[Bmim]PF₆ 离子液体,滴加完后继续搅拌 10 min,得到混合液 A;按照所需的硝酸铈与钛酸丁酯物质的量比,称取一定量硝酸铈和硝酸铜溶于 18 mL 二次蒸馏水中,得到溶液 B;将 B 逐滴滴加到 A 中,剧烈搅拌 1 h,真空抽滤,洗涤,得白色溶胶,将其放入家用微波炉干燥一定时间,研磨后放入高温箱式电阻炉中煅烧,即得铜-铈共掺杂的 TiO₂ 催化剂 TiO₂-Cu-Ce。

2.3. 催化剂光催化活性的测定

光催化降解反应在 XH-300UL 电脑微波超声波组合催化合成仪中进行。向盛有 50 mL 10 mg/L 甲基橙溶液的 250 mL 烧杯中加入 50 mg 催化剂,置于微波超声波组合催化合成仪中,恒温(25℃)条件下,分别在 250 W 高压汞灯(波长为 365 nm),微波(500 W)-250 W 高压汞灯、微波(500 W)三种条件下降解 2 h(反应器距紫外光源 15 cm),取上层清液离心后,测定吸光度 A,利用公式: $\eta = (A_0 - A)/A_0 \times 100\%$ 计算其降解率(其中 A₀ 为甲基橙降解前的吸光度, A 为甲基橙降解后的吸光度)。

3. 结果与讨论

3.1. 微波加热功率和加热时间对 TiO₂-Cu-Ce 光催化活性的影响

在离子液体加入量为 5.6 mL,掺杂物质硝酸铜、硝酸铈与钛酸丁酯的物质的量之比为 n(Cu)/n(Ti) = 0.025、n(Ce)/n(Ti) = 0.050,微波加热时间 20 min,煅烧温度 500℃,煅烧时间 2 h 条件下,考察微波加热功率对 TiO₂-Cu-Ce 光催化活性的影响,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着微波加热功率的增加,甲基橙的降解率先迅速增加后下降,当微波加热功率为 210 W 时,甲基橙的降解率达到极大值;在 MW、UV、MW-UV 三种条件下甲基橙降解率分别为 6.89%、96.91%、99.85%,并且三种降解条件下的降解率始终是 MW-UV > UV > MW,这说明在用紫外光照降解甲基橙时,微波辐射具有强化 TiO₂-Cu-Ce 催化降解甲基橙的作用。微波加热主要是除去凝胶中的水分,水分子是极性分子,微波作用时极性分子的剧烈运动产生相互碰撞,摩擦生热,使液态水迅速升温气化而达到干燥的目的。微波是体加热,使催化剂内部和外部可以均匀受热,此功率下催化剂可以有效干燥,去除自由移动的水分,利于研磨,使所得到的催化剂的粒径比较均匀,团聚较少,催化剂的比表面积增大,进而促进催化剂与甲基橙溶液充分接触,提高了催化剂对甲基橙的降解率;但当微波功率过高时,催化剂表面自由移动的水分出去后,结合水及

表面的羟基会继续失水,造成催化剂表面的羟基数目减少,活性位点降低,致使催化剂的光催化活性下降[15][16]。由此得到制备催化剂最佳微波加热功率为 210 W。

图 2 为微波加热时间对 TiO₂-Cu-Ce 光催化活性的影响(除微波加热功率为 210 W 外,其余条件同图 1)。从图 2 可知,随着干燥时间增加,甲基橙的降解率先增加后下降,当微波加热时间为 20 min 时,甲基橙的降解率达到极大值;在 MW、UV、MW-UV 三种条件下甲基橙降解率分别为 6.89%、96.91%、99.85%,并且三种降解条件下的降解率始终是 MW-UV > UV > MW,这进一步说明用紫外光照降解甲基橙时,微波辐射具有强化 TiO₂-Cu-Ce 催化降解甲基橙的作用。微波加热是一种内加热,物质吸收微波后,产生深层加热,微波加热时间较短时,凝胶内层中的水分不能充分汽化,研磨就不能充分进行,粒子团聚现象严重,导致所制得的催化剂在紫外光照时形成的电子-空穴对易堆积发生复合;但微波加热时间过长时,水分汽化完全后,凝胶表面的 Ti-OH 键会发生断裂,致使分子脱水,制得的催化剂表面的 Ti-OH 键数目减少,紫外光照射时, Ti-OH 键断裂形成的活性羟基数目少,微波辐射时活性位点减小,从而导致催化剂的光催化活性降低[15][16]。由此得到制备催化剂最佳微波加热时间为 20 min。

3.2. 煅烧温度和煅烧时间对 TiO₂-Cu-Ce 光催化活性的影响

在离子液体加入量为 5.6 mL,硝酸铜、硝酸铈与钛酸丁酯的物质的量之比为 $n(\text{Cu})/n(\text{Ti}) = 0.025$ 、 $n(\text{Ce})/n(\text{Ti}) = 0.050$,微波加热功率 210 W,微波加热时间 20 min,煅烧时间 2 h 条件下,考察煅烧温度对

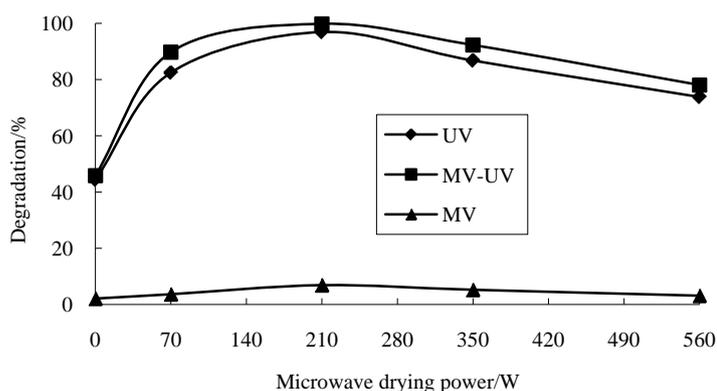


Figure 1. The influence of microwave drying power on TiO₂-Cu-Ce photo-catalytic activity

图 1. 微波加热功率对 TiO₂-Cu-Ce 光催化活性的影响

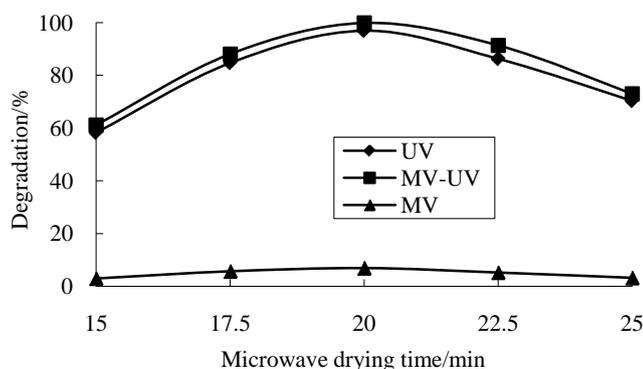


Figure 2. The influence of microwave drying time on TiO₂-Cu-Ce photo-catalytic activity

图 2. 微波加热时间对 TiO₂-Cu-Ce 光催化活性的影响

TiO₂-Cu-Ce 光催化活性的影响, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 煅烧温度对催化剂活性的影响较大, 随着煅烧温度升高, 甲基橙的降解率先增大后减小, 当煅烧温度为 500℃时, 甲基橙的降解率达到极大值, 在 MW、UV、MW-UV 三种条件下, 甲基橙降解率分别为 6.89%、96.91%、99.85%, 并且三种降解条件下的降解率始终是 MW-UV > UV > MW, 这同样说明在用紫外光照降解甲基橙时, 微波辐射具有强化 TiO₂-Cu-Ce 催化降解甲基橙的作用。据文献报道[12]-[15], 纯 TiO₂ 在煅烧温度高于 600℃时才会产生锐钛矿型 TiO₂, 而铜和铈共掺杂 TiO₂ 催化剂在温度为 500℃时就产生锐钛矿型 TiO₂, 这表明铜和铈共掺杂使得 TiO₂ 光催化剂发生相变的温度降低了。煅烧温度对催化剂活性产生影响的原因是: 当煅烧温度高于 500℃时, TiO₂-Cu-Ce 催化剂中 TiO₂ 主要以锐钛矿型存在, 锐钛矿型 TiO₂ 表面有更多的羟基与钛元素相连, 经紫外光照射时, 锐钛矿型催化剂可以吸收紫外光子的能量发生电子的跃迁, 产生电子 - 空穴对; 再加上微波辐射作用时, 可以使催化剂表面的羟基迅速受热, 生成活性羟基, 同时微波可以抑制电子 - 空穴对的复合, 催化剂表面温度升高, 羟基和空穴成为活性位点, 使有机污染物被氧化, 生成中间体, 中间体继续被矿化为小分子化合物[11]-[16]。由此得到制备催化剂最佳煅烧温度为 500℃。

图 4 是煅烧温度分别为 450℃、500℃、550℃条件下 TiO₂-Cu-Ce 催化剂的红外谱图。三个温度条件

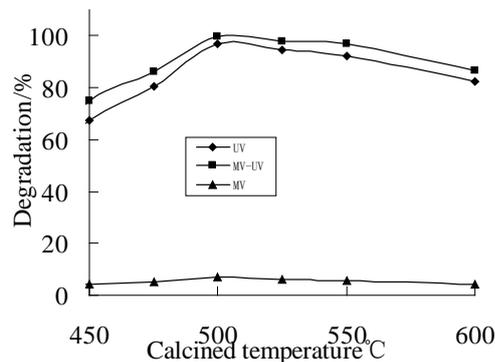


Figure 3. The influence of calcined temperature on TiO₂-Cu-Ce photo-catalytic activity

图 3. 煅烧温度对 TiO₂-Cu-Ce 光催化活性的影响

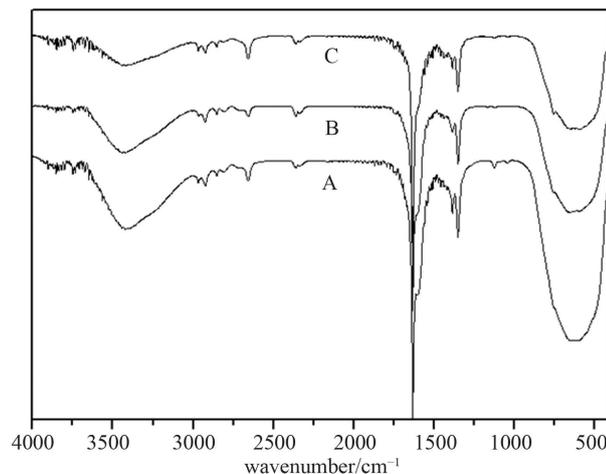


Figure 4. IR spectrum of TiO₂-Cu-Ce at different calcined temperature, A. 450°C; B. 500°C; C. 550°C

图 4. 不同煅烧温度下 TiO₂-Cu-Ce 红外谱图, A. 450°C; B. 500°C; C. 550°C

下, 羟基的伸缩振动特征吸收峰分别出现在 3419.7 cm⁻¹、3421.6 cm⁻¹ 和 3419.7 cm⁻¹ 处(1350.1 cm⁻¹ 处的吸收峰属于 Ti-OH 的特征吸收峰), 而 Ti-O-Ti 键的伸缩振动吸收峰分别出现在 636.5 cm⁻¹、640.3 cm⁻¹ 和 592.1 cm⁻¹ 处, 这表明温度低于 500℃ 时, 随着温度升高, 羟基和 Ti-O-Ti 键的伸缩振动吸收峰均向高波数方向移动, 导致催化活性随之升高; 但当温度高于 500℃ 时, 随着温度升高, 羟基和 Ti-O-Ti 键的伸缩振动吸收峰均向低波数方向移动, 导致催化活性随之下降。

图 5 为煅烧时间对 TiO₂-Cu-Ce 光催化活性的影响(除煅烧温度为 500℃ 外, 其余条件同图 3)。从图 5 可以看出, 随着煅烧时间的增长, 甲基橙的降解率先增加后降低, 当煅烧时间为 2 h 时, 甲基橙的降解率达到极大值, 在 MW、UV、MW-UV 三种条件下, 甲基橙降解率分别为 6.89%、96.91%、99.85%, 并且三种降解条件下的降解率始终是 MW-UV > UV > MW, 这同样说明在用紫外光照降解甲基橙时, 微波辐射具有强化 TiO₂-Cu-Ce 催化降解甲基橙的作用。当煅烧时间为 2 h 时, 催化剂颗粒没有出现烧结现象, 催化剂为锐钛矿型, 拥有较高的比表面积, 可以与溶液充分接触, 致使催化剂具有较高的光催化活性; 而煅烧时间过长时, 催化剂颗粒出现过度烧结现象, 晶型被破坏, 表面的羟基也会发生变化, 使晶面的催化活性位点减少甚至消失, 导致其光催化活性降低。由此得到制备催化剂最佳煅烧时间为 2 h。

3.3. 铜掺杂量对 TiO₂-Cu-Ce 光催化活性的影响

在离子液体加入量为 5.6 mL, 微波加热功率 210 W, 微波加热时间 20 min, 煅烧温度 500℃, 煅烧时间 2 h, n(Ce)/n(Ti) = 0.075 条件下, 考察铜掺杂量对 TiO₂-Cu-Ce 光催化活性的影响, 结果如图 6 所示。

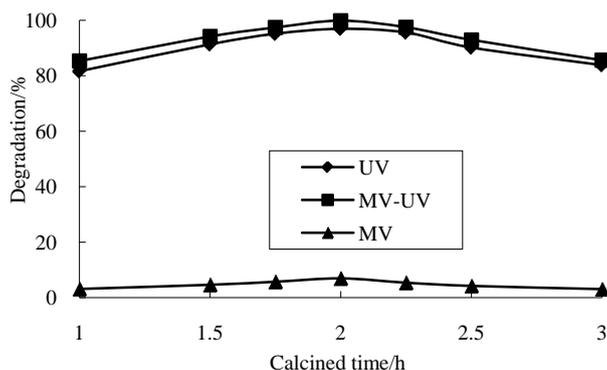


Figure 5. The influence of calcined time on TiO₂-Cu-Ce photo-catalytic activity

图 5. 煅烧时间对 TiO₂-Cu-Ce 光催化活性的影响

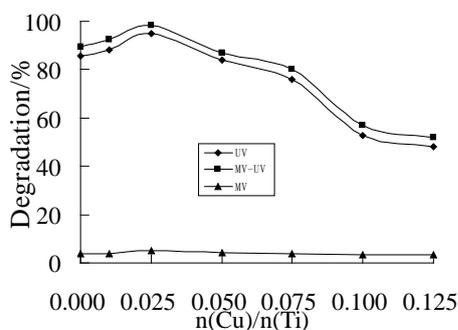


Figure 6. The influence of n(Cu)/n(Ti) ratio on TiO₂-Cu-Ce photo-catalytic activity

图 6. 铜掺杂量对 TiO₂-Cu-Ce 光催化活性的影响

从图 6 可以看出,随着铜掺杂量的增多,甲基橙的降解率先升高后下降,在铜掺杂量为 $n(\text{Cu})/n(\text{Ti}) = 0.025$ 时,甲基橙的降解率达到极大值,在 MW、UV、MW-UV 三种条件下,甲基橙降解率分别为 4.98%、95.11%、98.42%,并且三种降解条件下的降解率始终是 MW-UV > UV > MW。其原因可能是 Cu^{2+} 与 Ti^{4+} 半径相近,铜掺杂量较低时,部分铜元素置换 TiO_2 晶格中的钛,造成二氧化钛晶格畸变。 Cu^{2+} 的价电子排布为 $3d^9$,易得电子形成稳定结构,成为得电子中心,造成电子和空穴的分离,导致光催化活性提高。

固定 $n(\text{Ce})/n(\text{Ti}) = 0.075$ 条件下,改变铜掺杂量制得的 $\text{TiO}_2\text{-Cu-Ce}$ 催化剂的红外谱图如图 7 所示,从该图可知,当 $n(\text{Cu})/n(\text{Ti})$ 分别为 0、0.025 和 0.050 时,羟基的伸缩振动吸收峰依次出现在 3421.6 cm^{-1} 、 3444.7 cm^{-1} 和 3421.6 cm^{-1} 处,钛氧键的特征吸收峰依次出现在 592.1 cm^{-1} 、 669.3 cm^{-1} 和 592.1 cm^{-1} 处,这表明铜掺杂后羟基的伸缩振动吸收峰和钛氧键的特征吸收峰均向高波数方向移动,羟基和钛氧键的能量提高,催化剂的光催化活性增强。加之 Cu^{2+} 具有较强的溶剂化作用,更易捕获表面的氧分子,形成 O_2^- ,紫外光照射时,在 $\text{TiO}_2\text{-Cu-Ce}$ 的表面可以累积更多的表面羟基,形成游离活性羟基,羟基可以有效的吸收微波能,使反应体系局部温度迅速升高,加快自由基反应,甲基橙迅速被氧化为二氧化碳和水。

不同铜掺杂量条件下制备的 $\text{TiO}_2\text{-Cu-Ce}$ 催化剂的 XRD 图如图 8 所示。根据 jade 软件分析 101 晶面的粒径分别为 12.4、17.0 和 15.9 nm,由此可知,随着掺杂量的增加, $\text{TiO}_2\text{-Cu-Ce}$ 的粒径略有增加。 Cu^{2+} 属于过渡金属,是一种变价元素,被掺入后,得电子形成 Cu^+ ,成为空穴-电子对的浅势捕获陷阱,铜和钛属于同一周期, Cu^{2+} 与 Ti^{4+} 离子半径相近,掺杂后能级与钛匹配性好,从而可以替换 TiO_2 晶格中的 Ti,使晶格造成畸变,键长和键角发生变化,从而造成 $\text{TiO}_2\text{-Cu-Ce}$ 粒径改变;与 $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ 相比,铜-铈共掺杂后 $\text{TiO}_2\text{-Cu-Ce}$ 催化剂 101 晶面,2 倍衍射角由 25.42 减小为 25.34,说明铜元素的掺入,使二氧化钛的晶格发生改变,导致催化剂的光催化活性提高。微波作用时可以促进 $\text{TiO}_2\text{-Cu-Ce}$ 表面水更好的脱附,形成活性羟基,增加对紫外光的吸收,提高催化剂光催化效果[15] [16]。

3.4. 铈掺杂量对 $\text{TiO}_2\text{-Cu-Ce}$ 光催化活性的影响

在离子液体加入量为 5.6 mL,微波加热功率 210 W,微波加热时间 20 min,煅烧温度 500°C ,煅烧时间 2 h, $n(\text{Cu})/n(\text{Ti}) = 0.025$ 条件下,考察铈掺杂量对 $\text{TiO}_2\text{-Cu-Ce}$ 光催化活性的影响,结果如图 9 所示。

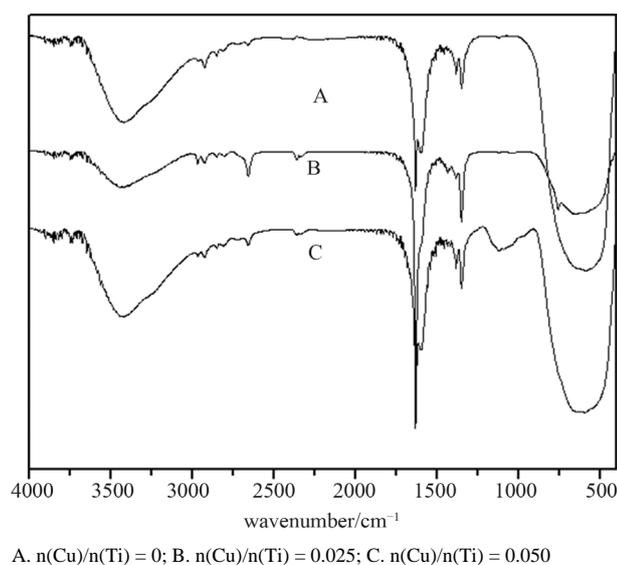
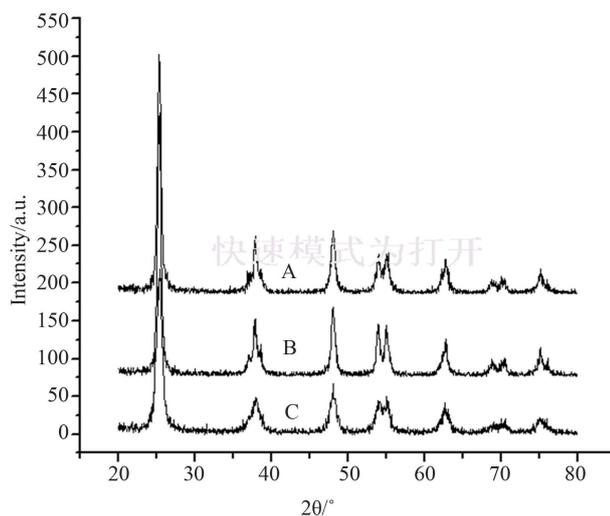


Figure 7. IR spectrum of $\text{TiO}_2\text{-Cu-Ce}$ at different $n(\text{Cu})/n(\text{Ti})$ ratio

图 7. 不同铜掺杂量条件下制备 $\text{TiO}_2\text{-Cu-Ce}$ 的 IR 谱图



A. $n(\text{Cu})/n(\text{Ti}) = 0$; B. $n(\text{Cu})/n(\text{Ti}) = 0.025$; C. $n(\text{Cu})/n(\text{Ti}) = 0.050$

Figure 8. XRD pattern of TiO₂-Cu-Ce at different $n(\text{Cu})/n(\text{Ti})$ ratio

图8. 不同铜掺杂量条件下制备TiO₂-Cu-Ce的XRD图

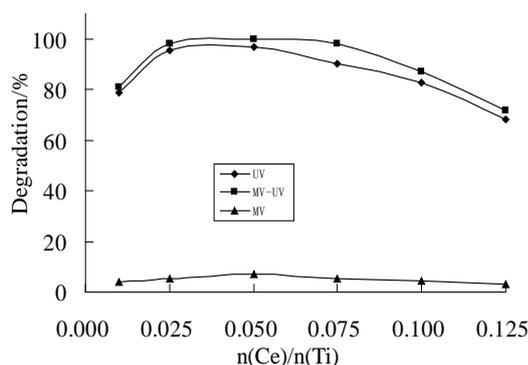


Figure 9. The influence of $n(\text{Ce})/n(\text{Ti})$ ratio on TiO₂-Cu-Ce photo-catalytic activity

图9. 铈掺杂量对TiO₂-Cu-Ce光催化活性的影响

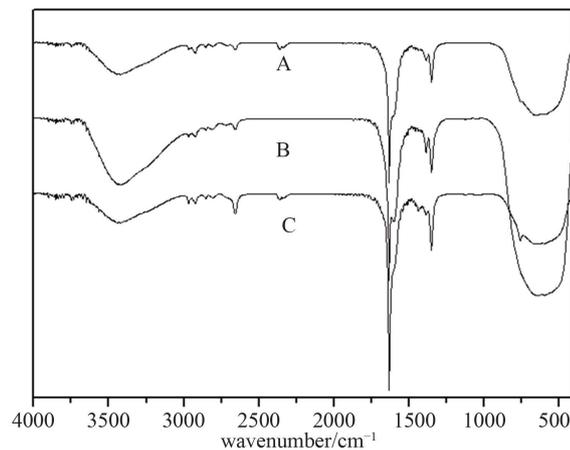
从图9可以看出,随着铈掺杂量的增加,甲基橙的降解率先升高后下降,在铈掺杂量为 $n(\text{Ce})/n(\text{Ti}) = 0.050$ 时,甲基橙的降解率达到极大值,在 MW、UV、MW-UV 三种条件下,甲基橙降解率分别为 6.89%、96.91%、99.85%,并且三种降解条件下的降解率始终是 $\text{MW-UV} > \text{UV} > \text{MW}$ 。其原因可能是铈掺杂量较低时,铈元素掺入到 TiO₂ 晶格中,造成了二氧化钛的晶格畸变,形成了 Ti³⁺氧化中心; Cu²⁺的价电子排布为 3d⁹,易得电子形成稳定结构,同时铜离子还可以捕获空穴,而 Ce⁴⁺的 4f 和 5d 电子层均无电子,在紫外光照射时, Ce⁴⁺易捕获光电子生成 Ce³⁺,从而使 Cu²⁺和 Ce⁴⁺成为电子的接受体,电子还可以在 Cu²⁺和 Ce⁴⁺之间传递,导致载流子扩散长度的增加,延长了 TiO₂ 中电子-空穴的复合时间,使得 TiO₂-Cu-Ce 催化剂光催化活性提高[12]-[14]。

固定 $n(\text{Cu})/n(\text{Ti}) = 0.025$ 条件下,改变铈掺杂量制得的 TiO₂-Cu-Ce 催化剂的红外谱图如图10所示,从该图可知,当 $n(\text{Ce})/n(\text{Ti})$ 分别为 0、0.050 和 0.075 时,催化剂中羟基的伸缩振动吸收峰依次出现在 3421.6 cm⁻¹、3421.6 cm⁻¹ 和 3444.8 cm⁻¹ 处,这表明随着铈掺杂量的增加,羟基的伸缩振动吸收峰向高波数方向移动,羟基的能量提高,催化剂的光催化活性随之升高。由于 Ce⁴⁺的掺入引起了晶格膨胀,形成了晶格

缺陷,更易捕获表面的氧分子,形成活性过氧基,加之 Ce⁴⁺具有较强的溶剂化作用,利于羟基的附着,紫外光照射时,在 TiO₂-Cu-Ce 的表面可以累积更多的表面羟基,形成游离活性羟基,羟基可以有效的吸收微波能,使反应体系局部温度迅速升高,加快自由基反应,甲基橙迅速被氧化为二氧化碳和水。

不同铈掺杂量条件下制备的 TiO₂-Cu-Ce 催化剂的 XRD 图如图 11 所示。根据 jade 软件分析 101 晶面的粒径分别为 13.4、13.7 和 17.0 nm,由此可知,随着铈掺杂量的增加,催化剂的粒径略有增加。Ce⁴⁺半径较大,其 4 f 和 5 d 都是空的,更易于结合 O²⁻的电子,与 O 结合,从而可以替换 TiO₂ 晶格中的 Ti,形成 Ce-O-Ti 键,使晶格造成畸变,键长和键角发生变化,从而造成 TiO₂-Cu-Ce 粒径改变;另外,晶格畸变使分子的极性增大,表面的氢键打开,在微波辐射作用下,催化剂表面形成活性羟基,再加之紫外光照射时,引发自由基反应,有机物被矿化,最终形成无污染的小分子,使催化剂的光催化活性得以提高。

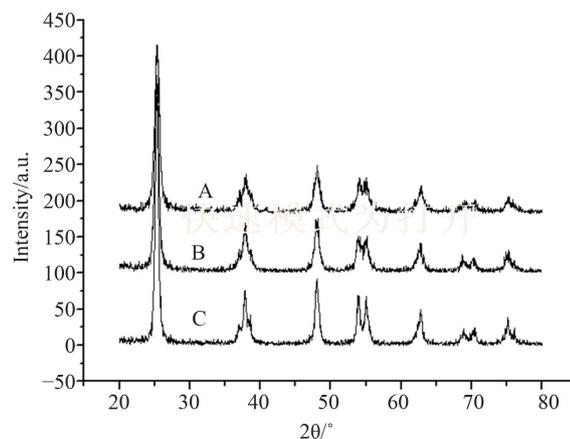
与单一元素掺杂相比,铜-铈共掺杂后 TiO₂-Cu-Ce 催化剂部分晶面的不对称性提高,极性增强,在



A. $n(\text{Ce})/n(\text{Ti}) = 0$; B. $n(\text{Ce})/n(\text{Ti}) = 0.050$; C. $n(\text{Ce})/n(\text{Ti}) = 0.075$

Figure 10. IR spectrum of TiO₂-Cu-Ce at different $n(\text{Ce})/n(\text{Ti})$ ratio

图 10. 不同铈掺杂量条件下制备 TiO₂-Cu-Ce 的 IR 谱图



A. $n(\text{Ce})/n(\text{Ti}) = 0$; B. $n(\text{Ce})/n(\text{Ti}) = 0.050$; C. $n(\text{Ce})/n(\text{Ti}) = 0.075$

Figure 11. XRD pattern of TiO₂-Cu-Ce at different $n(\text{Ce})/n(\text{Ti})$ ratio

图 11. 不同铈掺杂量条件下制备 TiO₂-Cu-Ce 的 XRD 图

微波辐射作用下,可以迅速启动极性基团的定向振动,使 TiO₂-Cu-Ce 表面的水脱附下来,形成羟基,再加之紫外光照射时,催化剂吸收光子的能量,造成电子的跃迁,产生电子-空穴对,致使有机物中的键断裂,形成新的中间产物,中间产物在微波的作用下,也会急速振动,体系温度升高,有机污染物键被打开,致使其被氧化成无污染的小分子,从而导致催化剂的光催化活性提高。

在太阳光照射条件下, TiO₂-Cu-Ce 对甲基橙溶液的降解率如表 1 所示,从表 1 可知,随着太阳光照射时间的延长,甲基橙的降解率逐渐提高,当太阳光照射时间达到 4 h 时,甲基橙几乎达到完全降解,这表明铜-铈共掺杂 TiO₂-Cu-Ce 催化剂具有良好的吸收可见光的性能,也说明铜-铈共掺杂可以使锐钛矿型 TiO₂ 的吸收带红移。

3.6. TiO₂-Cu-Ce 的 SEM 表征及比表面积分析

在离子液体加入量为 5.6 mL, $n(\text{Cu})/n(\text{Ti}) = 0.025$, $n(\text{Ce})/n(\text{Ti}) = 0.050$, 微波加热功率 210 W, 微波加热时间 20 min, 煅烧温度 500°C, 煅烧时间 2 h 条件下, 所制得的 TiO₂-Cu-Ce 催化剂 SEM 图如图 12 所示。从该图可以看出, TiO₂-Cu-Ce 催化剂的粒径为纳米级别, 微粒近似球形, 球形的比表面积较大, 稳定性较好, 可以充分接触甲基橙溶液, 提高光催化活性。

用美国康塔公司的 NOVA2000-e 型表面分析仪, 对所制备的催化剂进行测定, 得到 TiO₂-Cu-Ce 对氮气的吸附脱附图如图 13 所示(该图表示氮气吸附脱附的体积随相对压力的变化, 图中红线为吸附曲线, 蓝线为脱附曲线)。利用 BET 分析方法求得煅烧温度为 500°C 时, 催化剂的比表面积为 85.163 m²/g, 孔容积为 0.2132 cc/g, 平均孔径为 5.007 nm。500°C 时 TiO₂-Cu 催化剂($n(\text{Cu})/n(\text{Ti}) = 0.025$)的比表面积为 85.201 m²/g, 孔容积为 0.1629 cc/g, 平均孔径为 3.825 nm。由此可知, 掺入铈后, 催化剂的比表面积变化不明显, 但孔容、孔径增大。

图 14 为 TiO₂-Cu-Ce 催化剂的半孔宽与孔容积及导数关系图(图中红线为氮气吸附体积随催化剂半孔

Table 1. The degradation rate of methyl orange for TiO₂-Cu-Ce in sun light

表1. 太阳光照下TiO₂-Cu-Ce对甲基橙的降解率

光照时间/h	1.0	1.5	2.0	3.0	3.5	4.0
甲基橙降解率/%	25.67	55.51	76.72	90.38	96.16	100

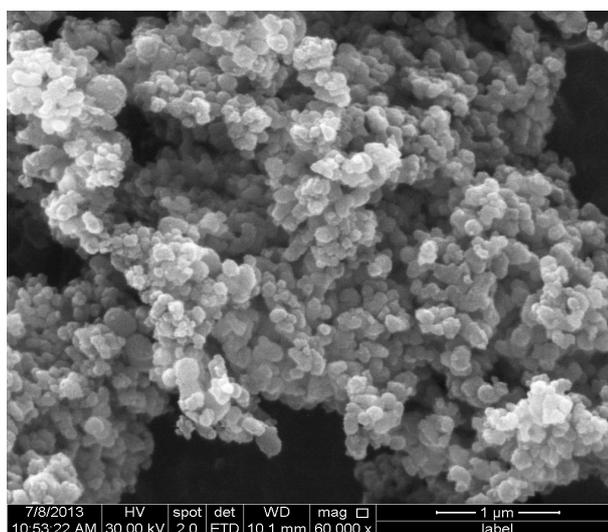
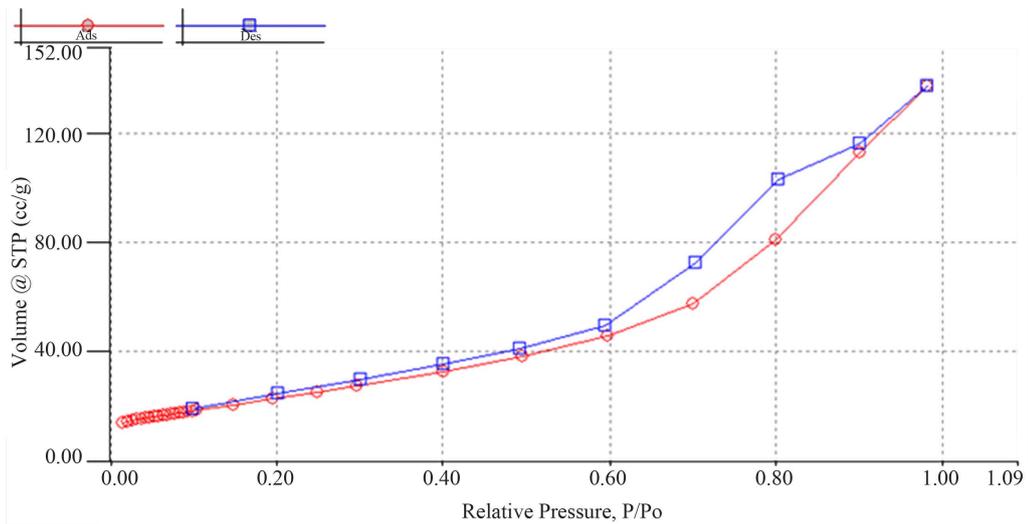
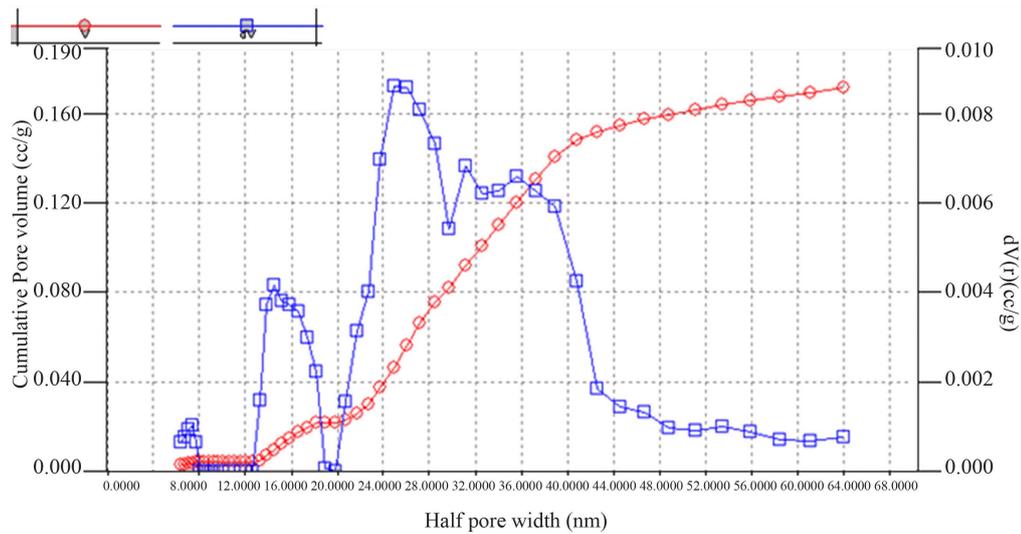


Figure 12. SEM spectrum of TiO₂-Cu-Ce catalyst

图 12. TiO₂-Cu-Ce 催化剂的 SEM 图

Figure 13. BET analysis of TiO₂-Cu-Ce catalyst图 13. TiO₂-Cu-Ce 催化剂的 BET 曲线Figure 14. DFT analysis of TiO₂-Cu-Ce catalyst图 14. TiO₂-Cu-Ce 催化剂的 DFT 曲线

宽度的变化曲线, 蓝线为氮气吸附体积的导数随催化剂半孔宽度的变化曲线), 利用 DFT 方法分析求得催化剂的半孔宽为 2.4852 nm。500℃时 TiO₂-Cu 催化剂(n(Cu)/n(Ti) = 0.025)的半孔宽为 2.1714 nm。从以上分析数据可以看出, TiO₂-Cu-Ce 催化剂的比表面积较大, 较大比表面积增加了催化剂与降解物的接触面, 导致催化活性提高。另外, 催化剂还拥有较高的孔容积、平均孔径和半孔宽, 这为光生 - 电子空穴对和活性基从催化剂表面形成后向溶液中移动提供了空间, 同样导致催化剂具有较高的光催化活性。

4. 结论

1) 微波助离子液体中制备 TiO₂-Cu-Ce 催化剂的最优条件为: 离子液体用量 5.6 mL, 硝酸铜与钛酸丁酯的物质的量之比为 0.025, 硝酸铈与钛酸丁酯的物质的量之比为 0.050, 微波加热时间 20 min, 干燥功率 210 W, 煅烧温度 500℃, 煅烧时间 2 h。

2) TiO₂-Cu-Ce 催化剂在微波、紫外、微波 - 紫外三种降解条件下, 甲基橙降解率分别为 6.89%、96.91% 和 99.85%。这表明在紫外光照条件下, 微波辐射具有强化 TiO₂-Cu-Ce 催化降解甲基橙的作用。这是因为紫外光照射时, 催化剂吸收光子的能量, 造成电子的跃迁, 形成光生电子 - 空穴对, 再加以微波辐射时, 催化剂易形成羟基, 微波的热效应使体系温度迅速升高, 导致有机污染物的降解速率加快。

3) TiO₂-Cu-Ce 催化剂结构分析表明, TiO₂ 中掺入铜、铈后制得的催化剂, 具有粒径均匀, 比表面积、孔容积、平均孔径和半孔宽都较大等特点, 这也是 TiO₂-Cu-Ce 催化剂拥有较高的光催化活性的主要原因。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(20663007)。

参考文献 (References)

- [1] Sun, Q. and Xu, Y.M. (2009) Sensitization of TiO₂ with Aluminum Phthalocyanine: Factors Influencing the Efficiency for Chlorophenol Degradation in Water under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 12387-12394.
- [2] Zhang, L.H., Li, P.J. and Gong, Z.Q. (2008) Photo-Catalytic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soil Surfaces Using TiO₂ under UV Light. *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 478-484.
- [3] Wang, H.E., Lu, Z.G., Xi, L.J., et al. (2012) Facile and Rapid Synthesis of Highly Porous Wire-Like TiO₂ as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 1608-1613.
- [4] Wen, Y.Y. and Ding, H.M. (2011) Preparation and Photocatalytic Activity of Ag@AgCl Modified Anatase TiO₂ Nanotubes. *Chinese Journal of Catalysis*, **32**, 36-45.
- [5] 孙婧, 蒋文建, 张桂琴, 等 (2013) 微波助离子液体中铈掺杂纳米 TiO₂ 的制备及微波强化光催化氧化活性. *工业催化*, **21**, 27-33.
- [6] 蒋文建, 孙婧, 毕先钧 (2013) 微波助离子液体中 S 掺杂 TiO₂ 催化剂的制备及其微波强化光催化活性. *化学工程与技术*, **4**, 114-121.
- [7] 蒋文建, 孙婧, 毕先钧 (2013) 微波助离子液体中 Nd 掺杂纳米 TiO₂ 催化剂的制备及其微波强化光催化活性. *化学工程与技术*, **9**, 161-168.
- [8] 孙婧, 蒋文建, 张桂琴, 等 (2013) 微波助离子液体中铈和氮共掺杂 TiO₂ 催化剂的制备及微波强化光催化活性. *分子催化*, **6**, 566-574.
- [9] 张桂琴, 毕先钧 (2011) 微波辅助离子液体中铈 - 铁共掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂的制备及其光催化活性. *化学研究*, **5**, 55-62.
- [10] 蒋文建, 孙婧, 毕先钧 (2013) 微波助离子液体中硫 - 钨共掺杂纳米 TiO₂ 的制备及微波强化光催化氧化活性. *工业催化*, **21**, 32-37.
- [11] 杨艳琼, 王昭, 毕先钧 (2008) 微波助离子液体中纳米 TiO₂/PMMA 复合材料的制备及光催化性能. *分子催化*, **4**, 362-367.
- [12] 许静, 林萍, 咸春颖 (2009) 双元素金属掺杂纳米 TiO₂ 的制备及其光催化性能. *东华大学学报*, **3**, 319-322.
- [13] 胡庆华, 张蔚萍, 王建国 (2010) Cu²⁺/TiO₂ 纳米纤维掺杂比对一氯甲烷光催化降解的影响. *无机盐工业*, **11**, 23-24.
- [14] 孟丹, 王和义, 刘秀华 (2010) 光催化剂的掺杂改性研究进展. *材料导报*, **16**, 58-61.
- [15] Yang, S.-G., Fu, H.-B., Sun, C., et al. (2009) Rapid Photo-Catalytic Destruction of Pentachlorophenol in F-Si-co-Modified TiO₂ Suspensions under Microwave Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 1281-1287.
- [16] 杨波, 余刚, 赵绪新 (2010) 物理场协同作用降解有机污染物研究进展. *环境污染与防治*, **8**, 66-70.