

溶胶凝胶法制备 CeO₂/TiO₂ 光催化材料 及其性能研究

张成林, 丰子彤, 雷怡, 张秀玲
(大连大学 物理科学与技术学院, 辽宁 大连 116622)

[摘要]以钛酸四丁酯为钛源、硝酸铈为铈源,通过溶胶凝胶法制备 CeO₂/TiO₂ 复合光催化材料。利用 X 射线衍射仪和紫外可见分析仪表征样品的组成和光吸收特性。以亚甲基蓝水溶液为模拟污染物,在模拟太阳光下考察样品的光催化性能。结果表明:当焙烧温度为 500 °C, CeO₂ 含量为 30 % 时, CeO₂/TiO₂ 复合物具有最高光催化活性。

[关键词]CeO₂/TiO₂; 溶胶凝胶法; 光催化

[中图分类号]TQ

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2017)15-0012-20

Preparation of CeO₂/TiO₂ Photocatalytic Materials by Sol-gel Method and Their Properties

Zhang Chenglin, Feng Zitong, Lei Yi, Zhang Xiuling

(Department of Physical Science and Technology of Dalian university, Dalian 116622, China)

Abstract: CeO₂/TiO₂ composite photocatalytic materials were prepared by sol-gel method using tetrabutyl titanate and cerium nitrate as Ti and Ce precursors, respectively. X-ray diffractometer and ultraviolet visible analyzer were adopted to investigate the composition and absorption characteristics of the samples. Photocatalytic activity of the samples were tested under simulated sunlight using methylene blue (MB) solution as model contaminant. The results showed that, when the calcination temperature is 500 °C and the CeO₂ content is 30 %, the CeO₂/TiO₂ compound exhibited the highest photocatalytic activity.

Keywords: CeO₂/TiO₂; sol-gel method; photocatalysis

近年来科学家们发现太阳光下的氧化物半导体能有效降解有机污染物,在各种不同的高级氧化过程中,氧化物半导体在光催化氧化反应中充当着重要角色^[1-2]。TiO₂因其具有合适的能带电位、高的化学稳定性、低成本以及较高的催化活性等特点,得到广泛关注。但 TiO₂ 带隙宽,不能有效的利用太阳光。为拓宽 TiO₂ 吸收波段和提高其光催化活性,通常采用复合半导体的方法,使 TiO₂ 的电子-空穴有效分离,并增强其吸附反应污染物能力和拓宽吸收波长范围。

刘灿等^[3]采用磁控溅射法制备了 Cu₂O/TiO₂ 复合薄膜,结果表明 Cu₂O 的加入能够引起光生电子-空穴的分离,从而提高了 TiO₂ 的光催化活性。李跃军等^[4]采用静电纺丝技术制备 CeO₂/TiO₂ 复合纳米纤维,并以罗丹明 B 的脱色降解为模型反应,通过样品 CeO₂/TiO₂ 与纯 TiO₂ 的对比,表明 CeO₂/TiO₂ 的光催化性能有较大提高。王志义等^[5]以 Al₂O₃ 为异质相,采用液相共沉淀法,考察了异质相的复合对纳米 TiO₂ 晶型转化的影响,结果显示 TiO₂ 经 Al₂O₃ 复合后,其相变过程和晶粒生长均得到显著的抑制。

本文以钛酸四丁酯为钛源,硝酸铈为铈源,采用溶胶凝胶法制备了具有较高可见光活性的 CeO₂-TiO₂ 光催化材料,并研究了硝酸铈用量和焙烧温度对 CeO₂-TiO₂ 光催化材料晶型结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

实验所用试剂为钛酸四丁酯(天津市科密欧化学试剂有限公司,AR,纯度≥99%),硝酸铈(天津市科密欧化学试剂有限公司,纯度≥99%)、无水乙醇(天津市大茂化学试剂厂,AR,纯度≥99.5%)、亚甲基蓝(天津市河北区海晶精细化工厂,AR,纯度≥98.5%)。

取 0.592 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶于 10 mL 去离子水和 30 mL 无水乙醇的混合溶液中,经磁力搅拌形成 A 溶液;取 10 mL 钛酸四丁酯溶于 30 mL 无水乙醇中,在磁力搅拌下形成 B 溶液。将配好的 A 溶液使用分液漏斗以 0.02 mL·s⁻¹ 的速度滴加到 B 溶液中,持续搅拌 4 h,室温下静置 24 h,然后在鼓风干燥箱中 100 °C 干燥 2 h,再将其放置马弗炉中 500 °C 煅烧 3 h(以 5 °C/min 升温),最后将焙烧样品研磨成粉末,即可得到样品 10 % CeO₂/TiO₂(CeO₂:TiO₂=10wt%)。相同实验条件下,改变 Ce(NO₃)₃·6H₂O 的用量制备 CeO₂ 含量为 0, 30 % 和 50 % 的 CeO₂/TiO₂ 样品,并分别标记为 TiO₂, 30 % CeO₂/TiO₂ 和 50 % CeO₂/TiO₂。

在上述实验条件下,在样品 30 % CeO₂/TiO₂ 的制备过程中分

别以 400 °C、500 °C、600 °C 和 700 °C 焙烧,所制备的样品分别标记为 400-CeO₂/TiO₂、500-CeO₂/TiO₂、600-CeO₂/TiO₂ 和 700-CeO₂/TiO₂。

1.2 性能测试

采用丹东浩元 DX-2700 型 X-射线衍射仪分析样品的组成,Cu K_α 射线,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA。采用日立 U-3900 紫外-可见分光光度计,以硫酸钡为标准参比进行样品紫外-可见漫反射分析,扫描范围为 200~800 nm。

用北京泊菲莱公司的 PLS-SXE300 氙灯(300 W)光源为模拟太阳光,以亚甲基蓝溶液为模拟污染物评价样品光催化性能。在专用反应器中放入 100 mL 浓度为 10 mg/L 亚甲基蓝溶液,对应加入 0.1 g 样品,置于暗箱静置 30 min 达到吸附平衡。然后在室温下照射 2 h。每隔 30 min 取样,离心后在 664 nm 处测定亚甲基蓝的吸光度值。在低浓度范围内亚甲基蓝的吸光度和浓度之间有很好的线性关系,且遵守 Lambert-Beer 定律,以降解率来衡量降解程度,样品的降解率 η 以下式计算:

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 为亚甲基蓝溶液的初始浓度; c 为不同光照时间 t 时亚甲基蓝溶液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 硝酸铈用量对 CeO₂/TiO₂ 晶型结构和性能的影响

图 1 为不同硝酸铈用量制备的 CeO₂/TiO₂ 样品的 XRD 谱图。没有加入硝酸铈时所制备的样品的衍射峰在 25.1°, 37.7°, 48.1°, 54.0°, 55.1°, 62.8°, 75.2° 处分别与锐钛矿相 TiO₂ 的(101), (004), (200), (105), (211), (204), (215) 晶面对应,这与标准卡片 JCPDS 89-4921 一致^[6],在 25.1° 对应的特征衍射峰处利用 Scherrer 公式计算 TiO₂ 的粒径大小约为 17.9 nm;硝酸铈焙烧后所得样品的特征衍射峰出现在 28.6°, 33.1°, 47.5°, 56.3° 处分别对应方铈矿相 CeO₂ 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面(JCPDS 34-0394),在(111)晶面计算 CeO₂ 的粒径大小约为 10.0 nm。从图 1 可知,10 % CeO₂/TiO₂ 催化材料的 XRD 谱图都出现了明显的锐钛矿相 TiO₂ 和方铈矿相 CeO₂ 的特征衍射峰,这说明制备的 10 % CeO₂/TiO₂ 催化材料以异质结构的形式存在;但是随着 CeO₂ 含量的增加 TiO₂ 衍射峰强度逐渐减弱,样品的衍射峰趋向于弥散,失去方铈矿相 CeO₂ 和锐钛矿相 TiO₂ 各自的特征峰,即向无定形相转化^[7]。

[收稿日期] 2017-05-15

[基金项目] 国家自然科学基金(21173028)资助项目;大连大学大创项目号 2016098

[作者简介] 张成林(1997-),男,大连人,本科生,主要研究方向纳米半导体材料。

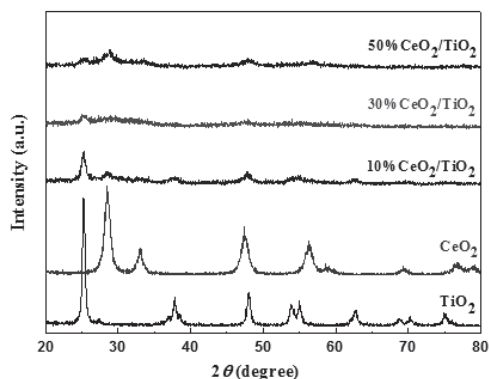


图1 不同 CeO₂ 含量的 CeO₂/TiO₂ 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of CeO₂/TiO₂ samples prepared with different amounts of CeO₂

图2 为不同硝酸铈用量制备的 CeO₂/TiO₂ 样品的紫外可见漫反射光谱图。由图2可知,纯 TiO₂ 催化材料在可见光区域无明显的吸光强度,这是由于纯 TiO₂ 有较大的带隙宽度,在可见光照射下无法激发产生电子空穴对;与纯 TiO₂ 和 CeO₂ 光谱图相比,样品 CeO₂/TiO₂ 催化材料在 400~600 nm 的可见光部分有明显的光致效应和吸光强度。但是当 CeO₂ 过量复合时,CeO₂/TiO₂ 催化材料的吸光度开始减弱,这可能因为过量的 CeO₂ 会导致纳米 CeO₂ 颗粒的聚集,在可见光照射下将会减少其光致效应^[8]。

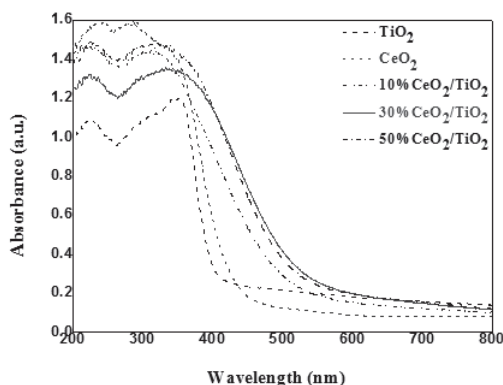


图2 不同 CeO₂ 含量的 CeO₂/TiO₂ 样品的紫外可见漫反射光谱图

Fig.2 UV-Vis spectra of CeO₂/TiO₂ samples prepared with different amounts of CeO₂

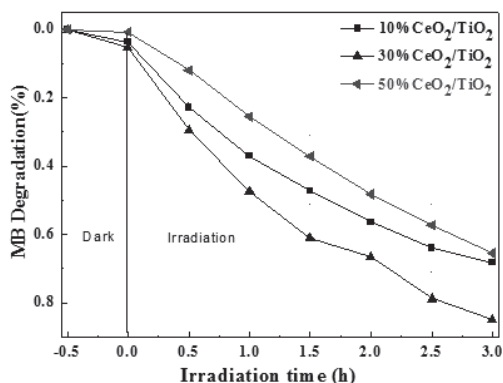


图3 不同 CeO₂ 含量的 CeO₂/TiO₂ 样品在模拟太阳光下的光催化曲线

Fig.3 MB photodegradation on the CeO₂/TiO₂ samples prepared with different amounts of CeO₂

图3 为不同 CeO₂ 含量的 CeO₂/TiO₂ 样品在模拟太阳光下的光催化曲线。由图3可见,当 CeO₂ 含量由 10% 增加到 30% 时,CeO₂/TiO₂ 催化材料在模拟太阳光照射下对亚甲基蓝降解率逐渐升高,但是随着 CeO₂ 含量增加,CeO₂/TiO₂ 催化材料的光催化活性呈明显的降低。其中,以样品 30% CeO₂/TiO₂ 催化材料对亚甲基蓝的降解率为最高。这是由于当 CeO₂ 含量少时,高度分散在

TiO₂ 表面的 CeO₂ 颗粒可充当电子-空穴的分离中心;相反,当 CeO₂ 过量时,陷阱中心可能变为光生电子和空穴的复合中心,而且过量的 CeO₂ 将会导致纳米 CeO₂ 颗粒发生聚合,使得入射光发生散射,从而降低了光催化反应的光量子效率。

2.2 焙烧温度对 CeO₂/TiO₂ 晶型结构和性能的影响

图4 为不同焙烧温度下样品 30% CeO₂/TiO₂ 的 XRD 谱图。可以看出,随着温度的升高,锐钛矿相 TiO₂ 的特征衍射峰逐渐增强,700 °C 时锐钛矿相 TiO₂ 开始向金红石相转变。在 400 °C 焙烧下样品 400-CeO₂/TiO₂ 无明显 TiO₂ 和 CeO₂ 的特征衍射峰,即样品呈无定形状态;当 500 °C 焙烧时,样品 500-CeO₂/TiO₂ 开始出现锐钛矿相 TiO₂ 和方铈矿相 CeO₂ 的衍射峰,即样品形成微形异质结构;与其它焙烧温度相比,600 °C 焙烧的样品 600-CeO₂/TiO₂ 中锐钛矿相 TiO₂ 和方铈矿相 CeO₂ 的特征衍射峰都较为明显,说明此时的样品有较好的异质结构。

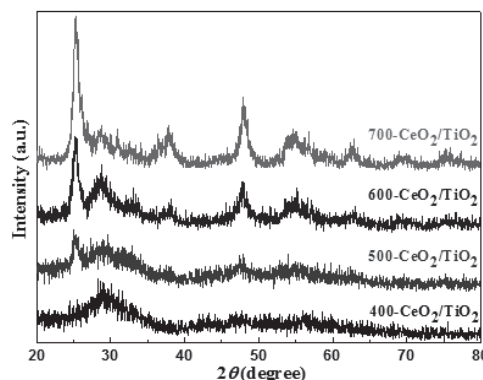


图4 不同焙烧温度下样品 CeO₂/TiO₂ 的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of CeO₂/TiO₂ samples prepared with different calcination temperature

图5 为不同焙烧温度下样品 30% CeO₂/TiO₂ 的紫外可见漫反射光谱图。由图可知,与纯 TiO₂ 相比,不同焙烧温度的 CeO₂/TiO₂ 催化材料在可见光区域都具有吸光强度,说明焙烧温度对样品 CeO₂/TiO₂ 的吸光范围影响不大,而 CeO₂ 的复合对 TiO₂ 光响应范围的扩展起主要作用。通过样品的对比可知,随着焙烧温度的升高,样品的吸光度呈先增后减的趋势,其中样品 500-CeO₂/TiO₂ 在紫外和可见光波段都有较高的吸光度,该结论与图6 活性测试结果相符。

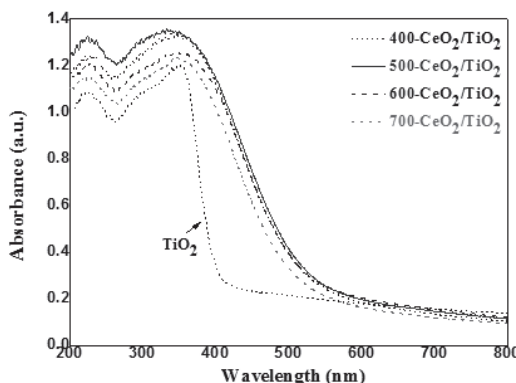


图5 不同焙烧温度下样品 CeO₂/TiO₂ 的紫外可见漫反射光谱图

Fig.5 UV-Vis spectra of CeO₂/TiO₂ samples prepared with different calcination temperature

图6 为不同焙烧温度下样品 30% CeO₂/TiO₂ 在模拟太阳光下的光催化曲线。由图6可以看出,随着焙烧温度的升高,样品 CeO₂/TiO₂ 对亚甲基蓝的降解率呈由高到低的变化,其中样品 500-CeO₂/TiO₂ 的活性最高,全波段照射下对亚甲基蓝降解 3 h 达到 85%。结合图4 不同焙烧温度对 CeO₂/TiO₂ 晶型影响的分析,其中样品 500-CeO₂/TiO₂ 和 600-CeO₂/TiO₂ 都具有较好的异质结构,能够降低 TiO₂ 受激发所需能量,使其光响应范围得到扩展(图5 所示),同时 CeO₂ 和 TiO₂ 能级差异也能够有效促进电子-空穴分离,所以在降解亚甲基蓝的光催化反应中样品 500-CeO₂/TiO₂ 和 600-CeO₂/TiO₂ 具有较高的活性。

(下转第 90 页)

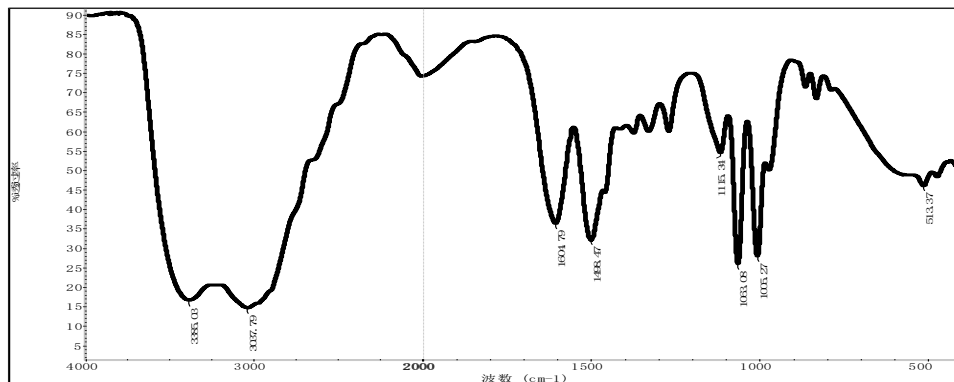


图5 滤液烘干物红外光谱
Fig.5 Infrared spectrum of drying substance

三乙醇胺是全合成水性切削液中的一种重要添加剂，具有一定的防锈能力，能够提高切削液的润湿性、渗透性和稳定性，并调整切削液 pH 值^[4]。近年来，单乙醇胺也因其良好的防锈性、渗透性以及打磨具较强的化学作用等性能常常应用于全合成金属切削液中。

2.3 讨论

通过上述方法分离并通过红外光谱鉴定得到该全合成金属切削液中的基本组成为：癸二酸质量分数为 4%~5%，聚醚质量分数为 11%~14%；三乙醇胺的质量分数为 12%~15%，单乙醇胺质量分数为 6%~10%，稀释剂水的质量分数为 65%~70%。样品中的其它微量成份，例如消泡剂、杀菌剂等，可通过其它方法来进一步确定。

3 结论

(1)通过蒸馏、酸化、萃取、过滤等分离方法对某工厂用全合成金属加工液中的成份进行分离，并通过红外光谱分析，得到该金属切削液主要由癸二酸、聚醚、三乙醇胺、单乙醇胺等基本成

份组成；

(2)采用红外光谱分析法是剖析全合成金属切削液的一种简便、快捷的方法。

参考文献

- [1]邓芹英, 刘岚, 邓慧敏编著. 波谱分析教程(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [2][美]杰里·P·拜尔斯主编. 金属加工液[M]. 北京: 化学工业出版社. 2011.
- [3]Leslie R. Rudnick, Ronald L. Shubkin. 合成润滑剂及其应用[M]. 李普庆, 关子杰, 耿英杰, 等译. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [4]张秀玲, 贾晓鸣. 三乙醇胺在水基切削液中的作用[J]. 润滑油, 1999, 14(5): 36-37.

(本文献格式: 何佳正, 顾舸, 杨改霞, 等. 红外光谱法剖析全合成金属切削液[J]. 广东化工, 2017, 44(15): 88-90)

(上接第13页)

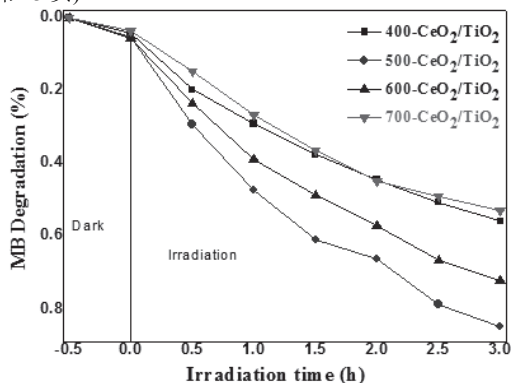


图6 不同焙烧温度下样品 CeO₂/TiO₂ 在模拟太阳光下的光催化曲线

Fig.6 MB photodegradation on the CeO₂/TiO₂ samples prepared with different calcination temperature

3 结论

以钛酸四丁酯和硝酸铈为原料，采用溶胶凝胶法制备了 CeO₂/TiO₂ 光催化材料，通过研究硝酸铈用量和焙烧温度对 CeO₂/TiO₂ 光催化材料的影响，可得出以下结论：

(1)硝酸铈用量的研究表明在焙烧温度为 500 °C 时，随着硝酸铈用量的增加，CeO₂ 呈弥散状分布在 TiO₂ 中，样品向无定形相转化。

(2)焙烧温度能够影响 CeO₂/TiO₂ 材料的晶型，在 CeO₂ 加入量 30% 时，随焙烧温度的增加，开始出现方铈矿相 CeO₂ 的衍射峰，而锐钛矿相 TiO₂ 向金红石相 TiO₂ 转变。

(3)500 °C 焙烧的 30% CeO₂/TiO₂ 具有最高的活性，光催化反应 3 h，亚甲基蓝降解率达到了 85%。

参考文献

- [1]Nakata K, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: design and applications [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology C Photochemistry Reviews, 2012, 13(3): 169-189.
- [2]Thompson T L, Yates J T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ new photochemical processes[J]. Chemical Reviews, 2014, 106(1): 4428-53.
- [3]刘灿, 魏子栋, 张骞, 等. 磁控溅射制备 Cu₂O 和 Cu₂O/TiO₂ 复合膜及其光催化活性[J]. 无机材料学报, 2012, 27(4): 395-399.
- [4]李跃军, 曹铁平, 王长华, 等. CeO₂/TiO₂ 复合纳米纤维的制备及光催化性能研究[J]. 化学学报, 2011, 69(21): 2597-2602.
- [5]王志义, 崔作林. Al₂O₃ 异质复合对 TiO₂ 纳米晶型转变和晶粒生长的影响[J]. 无机材料学报, 2006, 21(1): 46-52.
- [6]Choi E H, Hong S I, Moon D J. Preparation of thermally stable mesostructured nano-sized TiO₂ particles by modified sol-gel method using ionic liquid[J]. Catal Lett, 2008, 123(1/2): 84-89.
- [7]梁飞雪, 朱华青, 秦张峰, 等. CeO₂-TiO₂ 复合氧化物的制备、表征及其对 CO 氧化的催化性能[J]. 催化学报, 2008, 29(3): 264-268.
- [8]Ghasemi S, Setayesh S R, Habibi-Yangjeh A, et al. Assembly of CeO₂-TiO₂ nanoparticles prepared in room temperature ionic liquid on graphene nanosheets for photocatalytic degradation of pollutants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199-200(2): 170-178.

(本文献格式: 张成林, 丰子彤, 雷怡, 等. 溶胶凝胶法制备 CeO₂/TiO₂ 光催化材料及其性能研究[J]. 广东化工, 2017, 44(15): 12-13)