

Fe³⁺, Ce³⁺ 共掺杂纳米 TiO₂ 的制备及其光催化性能*

晏翠琼, 陶 昌, 陈光学, 张桂琴
(曲靖师范学院 物理与电子工程学院, 云南 曲靖 655011)

摘要: 以溶胶-凝胶法制备 Fe³⁺, Ce³⁺ 共掺杂的纳米 TiO₂ 光催化剂. 研究了不同的三价铁、三价铈掺杂量及烧结温度对日光灯照射下 TiO₂ 光催化降解甲基橙性能的影响. 结果表明, Fe³⁺, Ce³⁺ 共掺杂能抑制 TiO₂ 晶粒的生长, 并使 TiO₂ 的吸收带边明显红移约 100 nm; 在普通日光灯下, 共掺杂样品光催化效果优于单掺样品, Fe³⁺ 和 Ce³⁺ 共掺杂对提高 TiO₂ 在可见光下的催化活性具有协同效应, 最佳掺杂量物质的量比为 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Ce}^{3+}) : n(\text{TiO}_2) = 0.005 : 0.015 : 1$, 最佳烧结温度为 650°C.

关键词: 二氧化钛; Fe³⁺, Ce³⁺ 共掺杂; 光催化; 甲基橙

中图分类号: TB 383 文献标识码: A 文章编号: 0258- 7971(2010)04- 0429- 04

锐钛矿相纳米 TiO₂ 作为一种极具应用潜力的光催化材料近年来得到广泛研究与初步应用, 但由于其带隙能宽 ($E_g = 3.2\text{eV}$), 只能吸收紫外光, 且所产生的光生电子-空穴容易复合, 导致光催化效率低, 从而影响了 TiO₂ 在实际中的应用^[1-2]. 有文献报道人们可借助稀土元素的 *f* 层电子、易产生多电子组态等特点将稀土掺杂到 TiO₂ 催化剂中, 提高 TiO₂ 的比表面积, 增强其对有机物的吸附能力, 达到提高其光催化活性和扩大对可见光的光谱响应范围^[3-5]; 过渡金属离子具有比 TiO₂ 更宽的光吸收范围, 能更有效地利用太阳能. 选择适当的元素掺杂, 可以在 TiO₂ 能带结构的价带与导带之间形成一个缺陷能量状态, 其可能靠近价带, 也可能靠近导带. 缺陷能量状态能够为光生电子提供跳板, 使被掺杂的半导体激发, 从而可以利用能量较低的可见光激发电子, 由价带分 2 步传输到导带, 从而激发 TiO₂ 的光吸收带向可见光移动^[6]. 过渡金属离子还具有比稀土离子大得多的振子强度, 二者之间存在着能量传递现象, 即敏化转换^[7]. 关于过渡金属离子以及稀土离子掺杂的研究, 大多为制备单独掺杂纳米 TiO₂ 催化剂. 本课题组已采用

溶胶-凝胶法制备了纳米二氧化钛及过渡金属钒离子掺杂纳米 TiO₂ 催化剂, 利用 XRD, UV-Vis 技术对其进行了表征, 并通过紫外光催化降解甲基橙研究了钒掺杂量及烧结温度对 TiO₂ 光催化活性的影响. 但在本试验条件下, 通过日光灯照射甲基橙没有降解^[8]. 为了探求系列过渡金属掺杂, 以及过渡金属与稀土元素共掺杂在自然光照下对纳米 TiO₂ 催化剂活性的影响, 本课题组在前期研究工作的基础上, 以钛酸四丁酯为原料, 采用溶胶-凝胶法分别制备稀土 Ce³⁺、金属 Fe³⁺ 单掺杂以及二者共掺杂改性纳米 TiO₂ 粉体, 研究所制备样品的光谱吸收特性及光催化性能, 以获得在普通日光灯下具有良好光催化性能的掺杂 TiO₂ 粉体的制备工艺.

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂 主要仪器: 202型电热恒温干燥箱; 85-2型恒温磁力搅拌器; 4-10箱式电阻炉; 800型电动离心机.

主要试剂: 钛酸丁酯 (C₁₆H₃₆O₄Ti), 无水乙醇 (CH₃CH₂OH), 硝酸铈 (Ce(NO₃)₃), 硝酸

* 收稿日期: 2009-07-31

基金项目: 云南省教育厅科学研究基金资助项目 (06Y049A).

作者简介: 晏翠琼 (1973-), 女, 云南人, 实验师, 研究方向为生态与环境纳米材料的制备与研究.

通讯作者: 张桂琴 (1956-), 女, 河北人, 教授, 研究方向为生态与环境纳米材料的制备与研究.

(HNO_3), 硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), 均为分析纯。

1.2 共掺杂 TiO_2 粉体的制备 采用 sol-gel 工艺分别制备 Fe^{3+} 和 Ce^{3+} 单掺及二者共掺的改性 TiO_2 粉体。

1.2.1 掺 Fe^{3+} 的改性 TiO_2 粉体 按照 $n(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}):n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3) = 1:10:0.1:0.1$ 的比例混合配制, 搅拌 1 h 以后得到均匀透明的 TiO_2 溶胶。然后将含 Fe^{3+} 的乙醇溶液滴加到制备好的 TiO_2 溶胶中, 继续搅拌 5 h 以后得到掺杂溶胶。掺杂溶胶在室温下自然陈化 96~120 h 以后得到湿凝胶。湿凝胶在干燥箱中 80°C 下干燥 24 h 以后得到干凝胶。干凝胶再在不同的温度下煅烧, 研磨以后得到掺 Fe^{3+} 的 TiO_2 粉体。

1.2.2 掺 Ce^{3+} 的改性 TiO_2 粉体 用上述同样的方法得到均匀透明的 TiO_2 溶胶以后, 再将含 Ce^{3+} 的乙醇溶液滴加到制备好的溶胶中, 继续搅拌 5 h 以后得到相应的掺杂溶胶。掺杂溶胶在室温下自然陈化 96~120 h 以后得到湿凝胶。湿凝胶在干燥箱中 80°C 下干燥 24 h 以后得到干凝胶。干凝胶再在不同温度下煅烧, 研磨以后得到掺 Ce^{3+} 的 TiO_2 粉体。

1.2.3 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺的改性 TiO_2 粉体 用上述同样的方法得到均匀透明的 TiO_2 溶胶以后, 先将含 Ce^{3+} 的乙醇溶液滴加到制备好的溶胶中搅拌 2 h, 随后再将含 Fe^{3+} 的乙醇溶液滴入搅拌 5 h 以后得到 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺的掺杂溶胶。掺杂溶胶在室温下自然陈化 96~120 h 以后得到湿凝胶。湿凝胶在干燥箱中 80°C 下干燥 24 h 以后得到干凝胶。干凝胶再在不同温度下煅烧, 研磨后得到 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂的 TiO_2 粉体。

1.3 样品的表征 TiO_2 样品的 XRD 分析在德国 BRUKER 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪上进行 (Cu 靶, 管压为 35 kV, 管流为 35 mA); 样品的 UV-VIS 分析是在日本岛津 V-2401PC (SHIMADZU) 紫外-可见分光光度计上完成。

1.4 光催化性能检测 以普通日光灯 (30 W) 作为光源, 以甲基橙作为目标降解物来考察所制备样品的催化活性, 并在同等试验条件下与德国 Degussa P 25 的催化效果进行对比。具体实验步骤为: 在烧杯中倒入 15 mg/L 的甲基橙溶液 50 mL, 加入 0.2 g 催化剂粉体, 构成悬浮体系。在 30 W 普通日光灯照射条件下搅拌 5 h 取样进行离心分离后, 取其上清液测定其吸光度, 脱色率用下列公式计算:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

其中, A_0 为甲基橙溶液初始的吸光度, A_t 为反应经过时间 t 后甲基橙溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 的测试结果 图 1 是纯 TiO_2 , Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂 TiO_2 粉体 (Fe^{3+} , Ce^{3+} , TiO_2 的物质的量比分别为: 0.5:0.8:100, 0.5:1.5:100, 0.5:2.3:100, 0.5:3.8:100) 经 650°C 热处理 2.5 h 后的 XRD 图谱。

从图 1 可以看出, 纯 TiO_2 在烧结温度为 650°C 时出现了明显的金红石相的衍射峰, 且衍射峰较尖锐, 表明其晶粒粒径较大; 而 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺 TiO_2 粉体随着掺杂比例的不同, 出现金红石相衍射峰的强弱不同。当 Fe^{3+} , Ce^{3+} , TiO_2 量比分别为 0.5:2.3:100 和 0.5:3.8:100 时, 金红石相衍射峰很弱; 当 Fe^{3+} , Ce^{3+} , TiO_2 量比分别为 0.5:1.5:100 和 0.5:0.8:100 时, 出现了较强的金红石相衍射峰。其原因在于当掺 Fe^{3+} 的量比一定而改变掺 Ce^{3+} 的量比时, 由于 Ce^{3+} 的半径 (0.103 nm) 与 Ti^{4+} 的半径 (0.068 nm) 相差较大, 所以掺 Ce^{3+} 的成键替换将引起晶格畸变, 积累一定的应变能, 从而阻碍相变的发生^[9], 说明适当的 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂能够抑制 TiO_2 从锐钛矿相向金红石相的转变。

以 (101) 峰通过 Scherrer 公式估算平均晶粒粒径。通过计算发现, Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂情况下 TiO_2 粉体的平均晶粒粒径为纳米级别, 且均小于纯 TiO_2 的晶粒粒径; 不同的掺杂量比, 平均晶粒粒径不同, 掺杂量比为 0.5:3.8:100 时晶粒粒度最小, 最小值为 14.7 nm。说明在保持烧结温度和 Fe^{3+} 的掺杂量不变的条件下, 随着 Ce^{3+} 掺杂量的增加, TiO_2 粉体的平均晶粒粒径逐渐变小, 即 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂可以使 TiO_2 粉体对晶粒生长的抑制作用得到进一步加强。

2.2 TiO_2 光催化剂的光学性能 图 2 为 Fe^{3+} 掺 TiO_2 , Ce^{3+} 掺 TiO_2 , Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺 TiO_2 粉体在波长 200~800 nm 范围的紫外-可见光吸光度图谱。

由图 2 可知, Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺 TiO_2 粉体当 Fe^{3+} , Ce^{3+} , TiO_2 质量的量比为 0.5:1.5:100 时, 其在紫外区和可见光区吸光度均高于 Fe^{3+} , Ce^{3+} 单掺 TiO_2 粉体。此外, Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺 TiO_2 粉体与

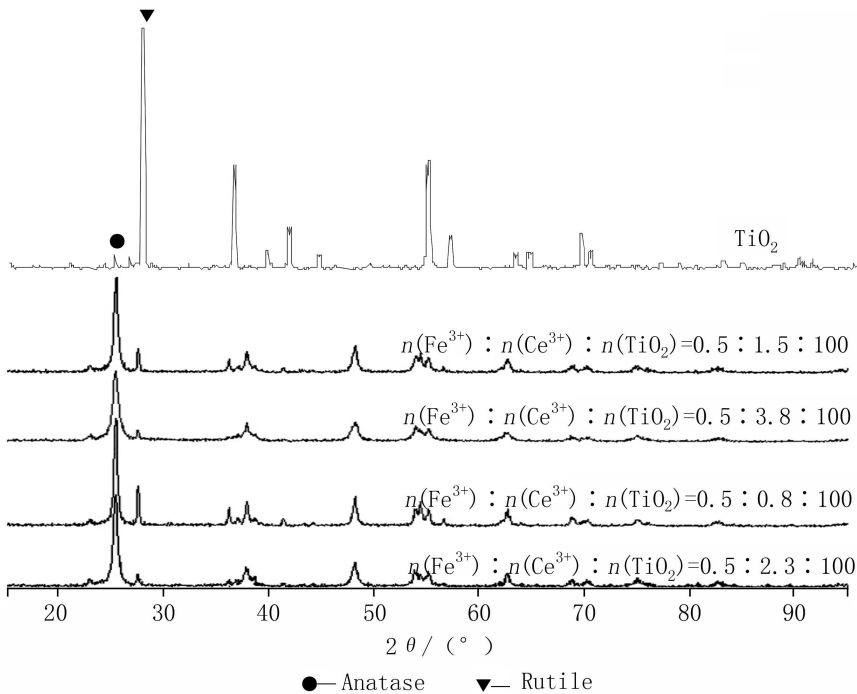


图 1 不同掺杂量的 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺 TiO_2 粉体的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of Fe^{3+} , Ce^{3+} codoping TiO_2 powders containing different Fe^{3+} , Ce^{3+} content

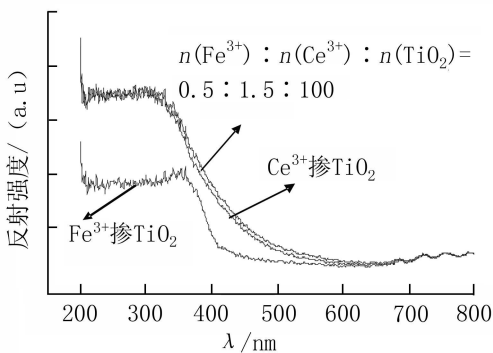


图 2 催化剂的 UV-vis 漫反射图谱 (650°C, 2.5 h)

Fig 2 UV-vis DRS of the catalysts

单独 Fe^{3+} 掺 TiO_2 粉体相比, 前者的紫外吸收边出现了明显的红移现象, 红移约为 100 nm, 光谱响应范围拓展到可见光区域。

有计算表明, $\text{Fe}(\text{III})$ 掺杂锐钛矿相 TiO_2 晶体后, 在 TiO_2 的禁带之间形成了杂质能级, 使其吸收波长范围扩展到可见光区域, 使光生电子激发效率提高, 因此提高了催化活性, 同时 $\text{Fe}(\text{III})$ 掺杂使得 TiO_2 的费米能级降低, 从而使电子-空穴在表面的复合几率降低, 增强了光催化的活性^[10]。而通过掺杂分布在纳米 TiO_2 表面或晶格内的 Ce 离子, 在焙

烧过程中氧化成 CeO_2 , CeO_2 具有很强的紫外吸收作用, 对纳米 TiO_2 能起到表面修饰作用。半导体纳米材料具有较大的比表面积, 其光学性质受表面状态的影响强烈。当在半导体微粒表面修饰某种介电常数不同的材料时, 将改变其光学性质, 这种差别来自介电限域效应^[11]。由于 CeO_2 具有相对较小的介电常数 (锐钛矿相 TiO_2 的介电常数 48, CeO_2 的介电常数 26), 因此 CeO_2 在对纳米 TiO_2 进行表面修饰的同时, 会产生明显的介电限域效应, 反映到吸收光谱上就表现出明显的红移现象。因此 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂的协同效应使得 TiO_2 的光谱响应范围向可见光区域拓展。

2.3 光催化剂的活性 在烧结温度为 650°C、烧结时间为 2.5 h, 在 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺 TiO_2 粉体中保持 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{TiO}_2) = 0.5\%$ 的情况下制备的 Ce^{3+} , TiO_2 的物质的量比分别为 0.8:100, 1.5:100, 2.3:100, 2.8:100, 3.8:100 的 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺 TiO_2 粉体, 在 30W 日光灯照射 5 h 以后对甲基橙的降解率曲线见图 3。

从图 3 可以看出, 当 Fe^{3+} 的掺杂量为 0.5% 而改变 Ce^{3+} 的掺杂量时, 降解率随着 Ce^{3+} 掺杂量的增大而发生改变。在 Ce^{3+} 掺杂量为 0.8% ~ 1.5%

范围内,降解率增大到最大值 11.06%;在 Ce^{3+} 掺杂量为 1.5% ~ 3.8% 范围内,降解率逐渐减小.在同样的试验条件下,未掺杂的 TiO_2 粉体的降解率仅为 3.05%,而 Fe^{3+} 掺 TiO_2 粉体和 Ce^{3+} 掺 TiO_2 粉体的降解率均低于共掺杂样品.

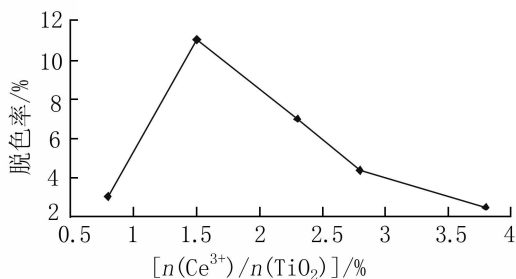


图 3 铁、铈共掺杂对甲基橙的降解率曲线

Fig 3 The curve of the testing results of degrading methyl orange by Fe^{3+} , Ce^{3+}

由于 Ce^{3+} 的半径为 0.103 nm, 比 Ti^{4+} 的半径 (0.068 nm) 大, 因此 Ce^{3+} 不容易进入 TiO_2 晶格而形成固溶体; Fe^{3+} 的半径为 0.064 nm, 与 Ti^{4+} 的半径相接近, 因此 Fe^{3+} 就较为容易地取代晶格位置上的 Ti^{4+} 或进入到晶格的间隙中. 所以, 单独掺 Ce^{3+} 不能够很好地进入 TiO_2 晶格, 有部分的 Ce^{3+} 会以原子团的形式存在于催化剂的表面; 共掺杂时由于 Fe^{3+} 的存在, 会使得 TiO_2 晶格发生一定程度的改变, 从而诱导 Ce^{3+} 更好地进入到 TiO_2 晶格. 由此看出 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共同掺杂 TiO_2 光催化剂产生了协同作用, 能更好地促进光生电子 - 空穴对的分离, 减少光生电子和空穴复合, 从而提高了总的光催化性能. 在本试验的条件下, Fe^{3+} , Ce^{3+} , TiO_2 比例为 0.5:1.5:100 时, Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂 TiO_2 光催化剂具有最高的光催化活性.

3 结 论

采用溶胶 - 凝胶法制备的 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂的 TiO_2 纳米粒子, 焙烧温度为 650°C 时晶相主要为锐钛矿型, 适量的 Fe^{3+} 与 Ce^{3+} 的掺杂可以抑制晶

粒的生长; 共掺杂样品在紫外区和可见光区的吸光性能高于单独掺 Fe^{3+} 和单独掺 Ce^{3+} 的 TiO_2 样品, 且对光谱的吸收边出现了明显的红移现象, 光谱响应范围向可见光区域拓展; 本试验中 Fe^{3+} , Ce^{3+} , TiO_2 的比例为 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Ce}^{3+}) : n(\text{TiO}_2) = 0.005 : 0.015 : 1$ 时, 样品的光催化活性为最佳.

参考文献:

- [1] TANG Jun-wang, ZOU Zhirgang, YIN Jiang, et al Photocatalytic degradation of methyl orange on CaIn_2O_4 under visible light irradiation [J]. Chem Phys Lett 2003 382 175-179
- [2] 吴兴惠, 赵景畅, 柳清菊. 光催化剂可见光化研究进展 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2003, 25 (3): 232-239
- [3] 梁金生, 金宗哲, 王静. 稀土/纳米 TiO_2 的表面电子结构 [J]. 中国稀土学报, 2002, 20 (1): 74-76
- [4] 蔡河山, 刘国光, 吕文英. 稀土元素掺杂改性纳米 TiO_2 光催化性能 [J]. 稀有金属, 2006, 30 (3): 390-394
- [5] 王振阳, 何洪, 戴洪兴, 等. 稀土掺杂 TiO_2 光催化的研究进展 [J]. 中国稀土学报, 2006, 24 (6): 94-99
- [6] 谢先法, 吴云霄, 党志, 等. 过渡金属离子掺杂改性 TiO_2 研究进展 [J]. 化工进展, 2005, 24 (12): 1358-1360
- [7] 杨萍. II - VI 族半导体纳米复合发光材料的研究 [D]. 济南: 山东大学, 2002
- [8] 晏翠琼, 陈光学, 陶昌, 等. 钒掺杂 TiO_2 纳米粉体光催化降解甲基橙研究 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2010, 32 (1): 48-51
- [9] 段志刚, 朱忠其, 纳薇, 等. CeO_2 掺杂 TiO_2 粉体的制备及其性能研究 [J]. 材料导报, 2006, 20 (5): 94-96
- [10] 付川, 陈书鸿, 傅杨武. $\text{Fe}(\text{III})$ 掺杂对 TiO_2 光催化活性的影响机理 [J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2005, 28 (8): 96-99
- [11] 侯廷红, 毛健, 杨玲. 稀土离子掺杂纳米 TiO_2 的谱学特性研究 [J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2006, 38 (5): 117-121

The correction of the entropy of the rotating charged BTZ black hole

LIGang¹, LUO Zhiruan¹, YANG Juan¹, ZENG Xiaoxing²

(1. Institute of Theoretical Physics, China West Normal University, Nanchong 637002, China

2. Journal of Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China)

Abstract Based on the recent work of Banerjee et al about black hole entropy correction, the corrected entropy of rotating and charged BTZ black hole is discussed. The result shows that the corrected entropy of this black hole also includes the logarithmic and reciprocal terms of Bekenstein-Hawking as the quantum effect is considered. On the basis of trace anomaly, the correction parameter of the corrected terms are given.

Key words rotating charged BTZ; amendments entropy; trace anomaly

* * * * *

(上接第 432 页)

Preparation and photocatalytic property of Fe^{3+} , Ce^{3+} co-doped TiO_2 nanoparticles

YAN Cui-qiong, TAO Chang, CHEN Guang-xue, ZHANG Gui-qin

(Department of Physics, Qujing Normal University, Qujing 655011, China)

Abstract Fe^{3+} , Ce^{3+} codoping TiO_2 photocatalysts (Fe^{3+} , Ce^{3+} TiO_2) were prepared by sol-gel method. The influence of difference content Fe^{3+} , Ce^{3+} and sintered temperature on the degradation methyl orange under fluorescent light irradiation are investigated. The results show that the doping of Fe^{3+} , Ce^{3+} can resist the growth of TiO_2 crystal size and the spectrum absorption of the band edge red-shift about 100nm. The results demonstrate that the photocatalytic activity of Fe^{3+} , Ce^{3+} TiO_2 is better than that of Ce^{3+} or Fe^{3+} doped TiO_2 . Ce^{3+} and Fe^{3+} codoping possesses the synergistic effect. In this paper, the best mole ratio of $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Ce}^{3+}) : n(\text{TiO}_2)$ is 0.005:0.015:1 and the optimum sintered temperature is 650°C.

Key words titanium dioxide; Ce^{3+} , Fe^{3+} co-doping photocatalysis; methyl orange