

## Ce-TiO<sub>2</sub>/硅藻土的制备、表征及其光催化活性

雷 波, 徐悦华, 郭来秋, 罗海燕

(华南农业大学 理学院, 广州 510642)

**摘 要:** 以硅藻土(KL)为载体, 用溶胶-凝胶法将铈掺杂二氧化钛包覆在硅藻土上(Ce-TiO<sub>2</sub>/KL)。采用 XRD、DRS、SEM 对其进行表征, 以 250 W 高压汞灯作光源, 甲醛作为反应底物表征其光催化活性。结果表明: Ce-TiO<sub>2</sub> 包覆在硅藻土颗粒上, 并能在较高的煅烧温度(500 °C)范围内保持锐钛矿晶体结构; 随着铈掺杂含量的提高, J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 对可见光的吸收明显增强, 有利于充分利用太阳光。由此可见, TiO<sub>2</sub> 固定在硅藻土上时, 铈掺杂不仅提高了其活性, 还导致其激发波长红移, 还有利于回收利用。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 硅藻土; Ce 掺杂; TiO<sub>2</sub>/硅藻土; 光催化

中图分类号: O 643

文献标识码: A

## Preparation, characterization and photocatalytic activity of Ce-TiO<sub>2</sub>/kieselguhr

LEI Bo, XU Yue-hua, GUO Lai-qiu, LUO Hai-yan

(College of Science, University of South China Agricultural, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** Ce-TiO<sub>2</sub>/kieselguhr photocatalysts were prepared by sol-gel method under alkaline conditions, and characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and DRS. The photocatalytic degradation of formaldehyde was chosen as a model reaction to evaluate the photocatalytic activities of the composite photocatalysts irradiated by 250 W high-pressure mercury lamp. The results show Ce-TiO<sub>2</sub> coating on kieselguhr. The crystalline phase of titanium dioxide is still only anatase in wide range of temperature. The light absorption in visible region increases with increasing Ce-doping content in J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/kieselguhr, so it is beneficial to use sun's ray. When Ce-TiO<sub>2</sub> is immobilized on kieselguhr, Ce-doping not only enhances its photocatalytic activity, but also extends its respond wavelength. Ce-TiO<sub>2</sub>/KL is also easy to be recycled and reused.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>; kieselguhr; Ce doping; TiO<sub>2</sub>/kieselguhr; photocatalysis

光催化技术在空气净化、保洁除菌、污水处理等方面显示出了巨大的应用潜力, 而TiO<sub>2</sub> 作为光催化剂具有极大发展前景, 但目前存在悬浮体系粉末的回收问题难以解决, 固定化TiO<sub>2</sub>光催化剂的研制引起了人们的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。大量研究表明, TiO<sub>2</sub> 的光催化活性与其表面性质及所用的载体密切相关, 如采用具有大表面积、多孔的惰性吸附剂(活性炭、二氧化硅、硅藻土等)作为载体<sup>[3-4]</sup>。其中, 纯TiO<sub>2</sub>负载在硅藻土上一般都具有比较高的活性, 如王利剑等<sup>[5]</sup>研究表明, 硅藻土负载纳米TiO<sub>2</sub> 复合材料具有较强的光降解性,

其对罗丹明B的光降解率明显高于德国Degussa 公司的纳米TiO<sub>2</sub> 商品 P25 的降解率。此外, TiO<sub>2</sub>的活性还有待进一步提高, 光响应波长范围有待拓宽, 以提高TiO<sub>2</sub>对可见光的利用率, 因而对TiO<sub>2</sub>进行各种形式的掺杂改性。稀土元素铈的掺杂改性已经研究很多, 发现铈掺杂能够提高TiO<sub>2</sub> 的光催化活性<sup>[6-8]</sup>。目前, 尚未见将铈掺杂改性与负载同时进行的报道。本研究通过溶胶-凝胶法将铈掺杂TiO<sub>2</sub>固定于微孔载体硅藻土上, 并采用XRD、DRS、SEM对其进行表征以及研究其光催化降解甲醛的活性。

## 1 实验

### 1.1 改性负载型光催化剂的制备

称取 10.00 g 钛酸四丁酯(CP, 常州新华活性材料研究所)溶于 45 mL 无水乙醇(AR, 安徽特酒总厂)中, 搅拌 30 min, 加二乙醇胺(CP, 中国医药集团上海化学试剂公司)3.00 g 做抑制剂, 延缓  $Ti(OBu)_4$  的强烈水解, 继续搅拌 1 h, 然后逐滴加入 0.5 mL 蒸馏水, 搅拌 30 min, 得无色透明溶胶 A; 准确称取一定质量的硝酸铈铵加入到溶胶 A 中, 搅拌 1 h 形成橙红色溶胶, 然后加入 0.25 g 聚乙二醇保持 40 °C 下溶解, 形成溶胶 B。

取 5.00 g 经 200 °C 真空活化的硅藻土(Kieselguhr, 平均颗粒直径 35  $\mu m$ , 平均孔径 400 nm, CP, 天津科密欧化学试剂研究中心)加入到上述溶胶 B 中, 搅拌负载 5 h, 抽滤后于 70 °C 鼓风干燥 2 h, 重复负载 1~4 次, 最后将得到的固体粉末置于马福炉中于一定的温度煅烧 2 h, 冷却后即得到铈改性  $TiO_2$  固定在硅藻土上的复合光催化剂, 记为 Ce- $TiO_2$ /KL。500 °C  $J_2$ Ce- $TiO_2$ /KL 中  $J_2$  表示负载 2 次, 并经 500 °C 煅烧, 其中  $TiO_2$  负载量为 6.74%。不加硝酸铈铵, 则得到纯  $TiO_2$ /KL。

### 1.2 催化剂的表征

用日本理学 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪确定  $TiO_2$  晶型, 选用 Cu 靶辐射, 步长  $A=1.5406 \lambda$ , 步速为 5 (°)/min, 在 20°~80° 范围内收集衍射数据。用荷兰飞利浦 FEI-XL30 型扫描电子显微分析仪观察载体和负载型催化剂的表面形貌及横断面, 加速电压为 15 kV。用日本 SHIMADZU 公司的 UV-2501PC 型紫外-可见分光光度计在 300~600 nm 范围内测试载体和负载型催化剂的漫反射光谱。

### 1.3 光催化活性测试

将 400 mL 体积分数为  $10 \times 10^{-6}$  的甲醛溶液加入反应器中, 投入 0.25 g 催化剂, 磁力搅拌使其为悬浮体系, 紫外光源(250 W 高压汞灯, 主波长为 365 nm)置于反应器当中, 开启充气泵, 充空气搅拌 10 min。然后进行光催化降解, 每隔 10 min 取一次样, 光催化反应进行 60 min, 甲醛浓度测定采用乙酰丙酮光度法<sup>[9]</sup>。用 721 型可见分光光度计在 414 nm 处测定其吸光度。以  $\ln(c_0/c)$  对  $t$  作图, 其斜率为相应的反应速率常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

纯硅藻土(KL)和不同温度煅烧  $J_2$ 0.1%Ce- $TiO_2$ /KL 的 X 射线衍射谱如图 1 所示。在  $TiO_2$  的 XRD 谱中,  $2\theta=25.52^\circ$  处的衍射峰是锐钛矿的(101)面特征峰, 而  $2\theta=27.74^\circ$  处的衍射峰是金红石的(110)面特征峰。利用特征 X 射线衍射峰峰强, 根据以下公式可计算出金红石型体积相对含量<sup>[10]</sup>:

$$\varphi_R = \frac{1}{1 + 0.8I_A / I_R}$$

式中  $\varphi_R$  为金红石型体积相对含量; 而  $I_A$  和  $I_R$  分别为锐钛矿相在(101)面衍射峰和金红石相在(110)面处衍射峰的强度。此外, 根据公式可以估算晶格畸变大小<sup>[11]</sup>:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta}{4\text{tg}\theta}$$

式中  $\varepsilon$  为晶格畸变;  $\beta$  为衍射峰的半峰宽;  $\theta$  为布拉格角(半衍射角)。由图 1 可见, 500 °C 煅烧  $J_2$ 0.1%Ce- $TiO_2$ /KL 中的  $TiO_2$  以锐钛矿形式存在, 锐钛矿(101)面晶格畸变为 0.221; 而 700 °C 煅烧  $J_2$ 0.1%Ce- $TiO_2$ /KL 样品中同时存在锐钛矿和金红石, 金红石含量为 59%; 锐钛矿(101)面晶格畸变为 0.309, 金红石(110)面晶格畸变为 0.162。由于  $Ce^{4+}$  离子半径(0.093 nm)和  $Ce^{3+}$  离子半径(0.103 nm)均大于  $Ti^{4+}$  离子半径(0.068 nm), 一般认为掺杂的铈较难进入  $TiO_2$  晶格内部。但是,  $Ti^{4+}$  很容易进入稀土氧化物的晶格中, 甚至替换稀土离子<sup>[12]</sup>, 从而诱使  $TiO_2$  表层和近表层产生较多的位错

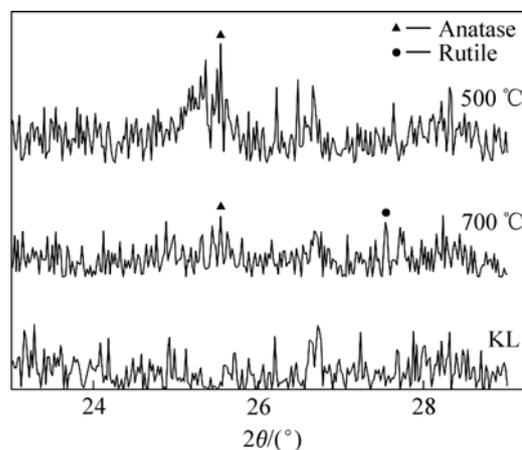


图 1 硅藻土(KL)和  $J_2$ 0.1% Ce- $TiO_2$ /KL 的 X 射线衍射谱  
Fig.1 XRD patterns of KL and  $J_2$ 0.1% Ce- $TiO_2$ /KL

而使晶格畸变增大。500 °C 煅烧的锐钛矿(101)面晶格畸变比 700 °C 煅烧的小, 说明温度升高, 锐钛矿(101)面晶格畸变增大。700 °C 煅烧 J<sub>2</sub>0.1%Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 的锐钛矿(101)面晶格畸变比金红石(110)面晶格畸变大得多, 这可能是金红石比锐钛矿稳定的原因。

## 2.2 DRS 分析

图2所示为 KL 和 J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 样品的漫反射光谱。由图可知, 在300~450 nm 范围内纯硅藻土对紫外光的吸收很小。与 KL 的漫反射光谱相比, 300~400 nm 范围内 J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 对紫外光的吸收率大大增强, 这表明 KL 载体上明显包覆有 TiO<sub>2</sub>。此外, 在大于 380 nm 范围内, 随着 Ce 掺杂含量的提高, J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 对可见光的吸收明显增强, 这归因于 TiO<sub>2</sub> 价带和铈离子 4f 能级之间的电荷转移<sup>[13]</sup>。

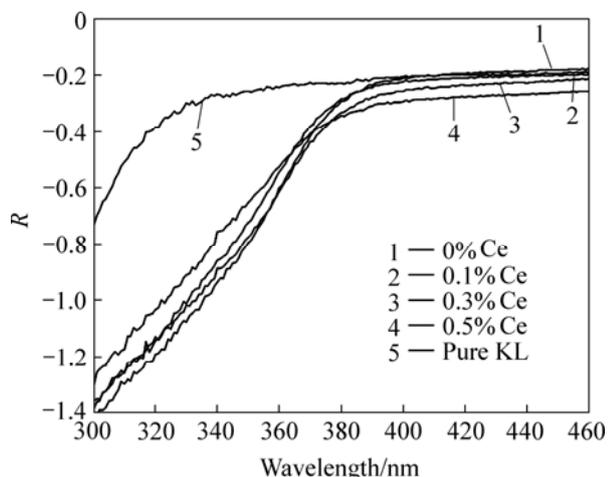


图2 不同铈掺杂含量 J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 的漫反射光谱

**Fig.2** DRS patterns of J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/KL doped with different Ce-doping contents

## 2.3 SEM 分析

图3所示为 KL 和不同负载次数 0.1%Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 的 SEM 像。由图 3(a)可知, KL 样品颗粒表面光滑并且布满了大小一致的微孔; J<sub>2</sub>0.1% Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 样品照片见图 3(b), 很明显可以观察到原本光滑的 KL 表面以及微孔被 0.1% Ce-TiO<sub>2</sub> 覆盖, 并且显得不太平整; 图 3(c)表明随着负载次数的增加, 明显观察到硅藻土表面二氧化钛层数在增加。

## 2.4 光催化活性的影响因素

### 2.4.1 煅烧温度对光催化活性的影响

煅烧温度对 J<sub>2</sub>0.1%Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 光催化活性的影响见图 4。从图 4 可知, 随着煅烧温度的升高, 光催

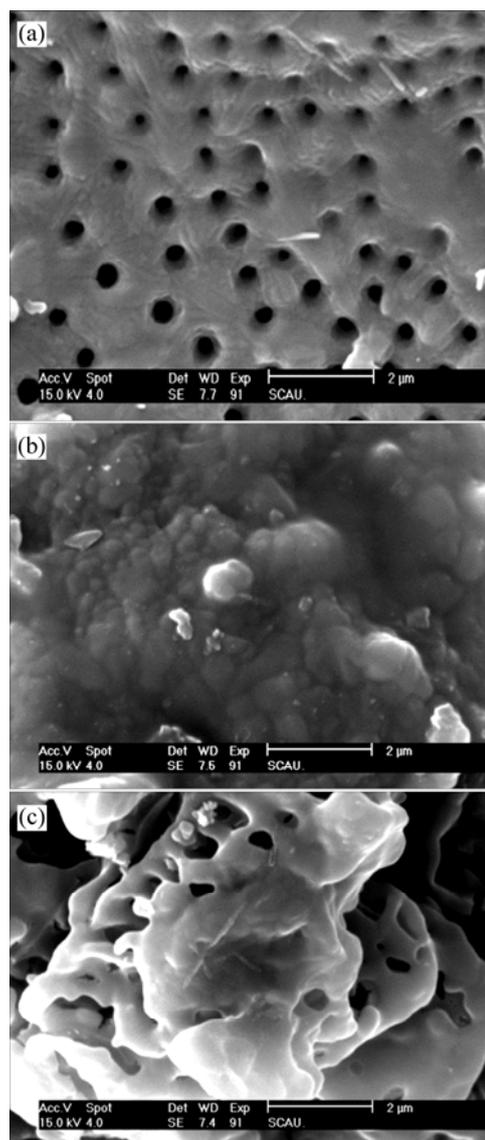


图3 KL 和不同负载次数 0.1%Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 的 SEM 像

**Fig.3** SEM images of KL and 0.1%Ce-TiO<sub>2</sub>/KL with different coatings: (a) KL; (b) J<sub>2</sub>0.1%Ce-TiO<sub>2</sub>/KL; (c) J<sub>4</sub>0.1%Ce-TiO<sub>2</sub>/KL

化反应速率迅速升高, 600 °C 时开始下降, 而 500 °C 煅烧的光催化剂催化活性最好。TiO<sub>2</sub> 的主要晶型有金红石型和锐钛矿型, 一般认为锐钛矿型的光催化活性高于金红石型。经高温煅烧后, 无定型 TiO<sub>2</sub> 首先转变为锐钛矿型, 结晶度随温度升高而提高, 使晶体中各种缺陷有所减少, 从而减少了光生电子-空穴复合的中心<sup>[14]</sup>, 延长空穴寿命, 使之能有足够的时间迁移到催化剂表面, 与 OH<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>O 发生反应生成·OH, 或直接氧化有机物, 因而催化剂的活性得到提高。随着温度的进一步升高, 锐钛矿型最后转变为金红石型, 经 700 °C 煅烧后, 锐钛矿仅占 41%, 致使 J<sub>2</sub>0.1%Ce-

TiO<sub>2</sub>/KL 光催化活性下降。而且, 700 °C 煅烧的锐钛矿(101)面晶格畸变比 500 °C 煅烧的大, 因而可能改变催化剂的活性<sup>[15]</sup>, 即降低其活性。

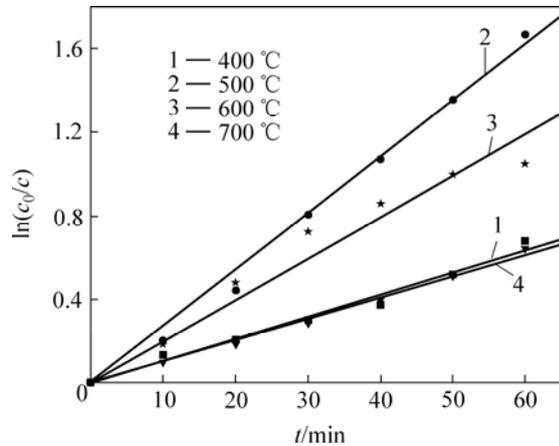
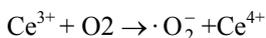
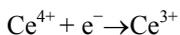


图4 煅烧温度对 J<sub>2</sub>0.1%Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 光催化活性的影响

**Fig.4** Effects of calcination temperature on photocatalytic activity of J<sub>2</sub>0.1%Ce-TiO<sub>2</sub>/KL

#### 2.4.2 铈掺杂含量对光催化活性影响

铈掺杂含量对 500 °C J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 光催化活性的影响如图 5 所示。可以看出, 随着铈掺杂含量增大, 500 °C J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 的光催化活性提高, 随着铈掺杂含量进一步增大, 500 °C J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 的光催化活性反而降低, 0.5%500 °C J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 活性甚至低于 500 °C J<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub>/KL。铈有 2 种价态 Ce<sup>4+</sup>和 Ce<sup>3+</sup>, 在复合催化剂中这种可变价态使得铈具有很好的电子转移特性, 光激发 TiO<sub>2</sub> 形成的 e<sup>-</sup>很容易被掺杂的 Ce<sup>4+</sup>捕获生成 Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>起到 e<sup>-</sup>捕获剂的作用:



被 Ce<sup>4+</sup>捕获的 e<sup>-</sup>能与 O<sub>2</sub> 反应生成·O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 从而有效地抑制了 e<sup>-</sup>与 h<sup>+</sup>的复合, 提高了 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。同时, 铈掺杂使 TiO<sub>2</sub> 的氧储备及转移能力提高, 可大大提高其催化能力。但当铈掺杂含量进一步增大时, 由于捕获载流子的捕获位间距变小<sup>[16]</sup>, 反而成为电子和空穴的复合中心, 致使催化剂的活性降低, 故铈掺杂含量有一最佳值。结果表明 0.1%500 °C J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 对甲醛的降解效果最好。

#### 2.4.3 负载次数对光催化活性的影响

负载次数对 500 °C 0.1%Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 光催化活性的影响见图 6。负载次数为 1~4 次时所对应的 TiO<sub>2</sub> 负载量分别为 3.33%、6.74%、9.27%、9.67%。由图 6

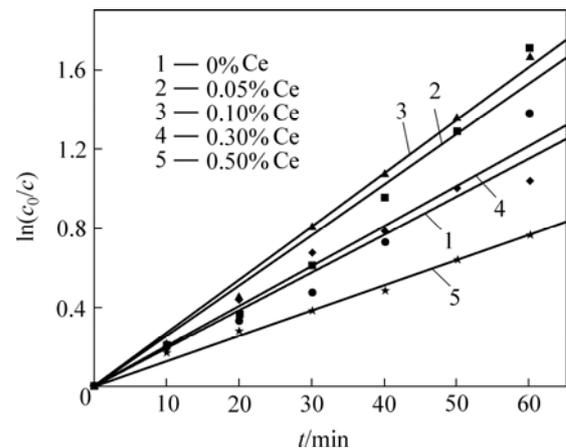


图5 铈掺杂浓度对 500 °C J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 光催化活性的影响

**Fig.5** Effects of Ce content on photocatalytic activity of 500 °C J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

可见, 随着负载次数的增加, TiO<sub>2</sub> 负载量增大, 催化剂的活性得到提高, 负载 3 次时降解速率开始下降, 而负载 2 次时对甲醛的降解性能最好。将铈改性 TiO<sub>2</sub> 固定在 KL 表面, KL 主要成分是 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 相互作用提高了 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面酸性; 表面酸性的提高可在表面形成羟基基团<sup>[17]</sup>, 这些羟基作为空穴的捕获位, 阻止了电子-空穴对的简单复合, 生成强氧化性的·OH, 提高了光催化活性。但是, 当负载次数太多时, 可能是 Ce-TiO<sub>2</sub> 负载量多, 完全覆盖了 KL, 影响其吸附性能, 从而影响其催化性能; 此外, 负载的 Ce-TiO<sub>2</sub> 太厚, 内层的 Ce-TiO<sub>2</sub> 并未被利用。

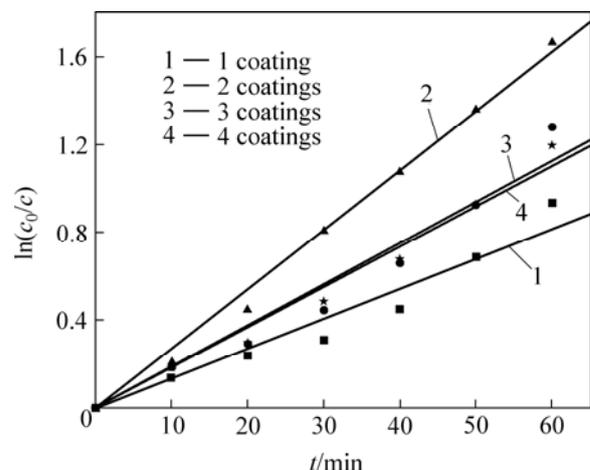


图6 负载次数对 500 °C 0.1%Ce-TiO<sub>2</sub>/KL 光催化活性的影响

**Fig.6** Effects of different coatings on photocatalytic activity of 500 °C 0.1%Ce-TiO<sub>2</sub>/KL

### 3 结论

X射线衍射分析表明500℃煅烧0.1%Ce-TiO<sub>2</sub>/KL只存在锐钛矿,而700℃煅烧0.1%Ce-TiO<sub>2</sub>/KL同时存在锐钛矿和金红石,且金红石含量占59%。SEM证明铈改性TiO<sub>2</sub>成功负载在硅藻土载体上。DRS表明随着铈掺杂含量的提高,J<sub>2</sub>Ce-TiO<sub>2</sub>/KL对可见光的吸收明显增强,有利于充分利用太阳光。铈掺杂使负载型催化剂TiO<sub>2</sub>/KL的活性提高,Ce-TiO<sub>2</sub>/KL最佳制备条件为:铈掺杂含量0.1%、负载次数2次、煅烧温度500℃。

### REFERENCES

- [1] 许珂敬,杨新春,李正民.离子掺杂对纳米TiO<sub>2</sub>薄膜光催化性能的影响[J].中国有色金属学报,2006,16(5):847-852.  
XU Ke-jing, YANG Xin-chun, LI Zheng-min. Influence of different ion dopants on photocatalysis of nano-TiO<sub>2</sub> coating film[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 847-852.
- [2] Hidalgo M C, Bahnemann D. Highly photoactive supported TiO<sub>2</sub> prepared by thermal hydrolysis of TiOSO<sub>4</sub>: Optimization of the method and comparison with other synthetic routes[J]. Appl Catal B: Environ, 2005, 61(3/4): 259-266.
- [3] Carpio E, Zúñiga P, Ponce S, et al. Photocatalytic degradation of phenol using TiO<sub>2</sub> nanocrystals supported on activated carbon[J]. J Mole Catal A: Chem, 2005, 228(1/2): 293-298.
- [4] Mohseni M. Gas phase trichloroethylene (TCE) photooxidation and byproduct formation: Photolysis vs. titania/silica based photocatalysis [J]. Chemosphere, 2005, 59(3): 335-342.
- [5] 王利剑,郑水林,舒锋.硅藻土负载二氧化钛复合材料的制备与光催化性能[J].硅酸盐学报,2006,34(7):823-826.  
WANG Li-jian, ZHENG Shui-lin, SHU Feng. Preparation and photocatalytic activity of titania/diatomite composite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(7): 823-826.
- [6] Liu B S, Zhao X J, Zhang N Z, et al. Photocatalytic mechanism of TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> films prepared by magnetron sputtering under UV and visible light[J]. Surf Sci, 2005, 595(1/3): 203-211.
- [7] 刘雪峰,张利,涂铭旌.载铈纳米TiO<sub>2</sub>粉体的制备及其反射光谱特性研究[J].光谱学与光谱分析,2005,25(2):274-276.  
LIU Xue-feng, ZHANG Li, TU Ming-jing. Preparation of Ce-loaded nano-TiO<sub>2</sub> and study on its UV-Vis reflective spectrum[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(2): 274-276.
- [8] Liu ZL, Guo B, Hong L, et al. Preparation and characterization of cerium oxide doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. J Phys Chem Solids, 2005, 66 (1): 161-167.
- [9] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水检测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1998.  
National Environmental Protection Agency Bureau 'Analytical Methods for the Examination of Water and Wastewater' editorial board. Analytical methods for the examination of water and wastewater[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Publishing Company, 1998.
- [10] 阎建辉,黄可龙,司士辉,等.单分散纳米TiO<sub>2</sub>光催化剂的水解溶胶制备法[J].中国有色金属学报,2003,13(3):788-792.  
YAN Jian-hui, HUANG Ke-long, SI Shi-hui, et al. Preparation of photocatalytic activity nanosized TiO<sub>2</sub> by hydrolysis-sol method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 788-792.
- [11] 尹荔松,周歧发,唐新桂,等.纳米TiO<sub>2</sub>粉晶的XRD研究[J].功能材料,1999,30(5):498-500.  
YIN Li-song, ZHOU Qi-fa, TANG Xin-gui, et al. The XRD study of nanometer TiO<sub>2</sub> powders[J]. Journal of Functional Materials, 1999, 30(5): 498-500.
- [12] 王添辉,李越湘,彭绍琴,等.铂修饰的稀土掺杂TiO<sub>2</sub>的光催化制氢活性[J].化学学报,2005,63(9):797-801.  
WANG Tian-hui, LI Yue-xiang, PENG Shao-qin, et al. Activity of rare earth doped TiO<sub>2</sub> deposited with Pt for photocatalytic hydrogen generation[J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(9): 797-801.
- [13] Xu Y H, Chen H R, Zeng Z X, et al. Investigation on mechanism of photocatalytic activity enhancement of nanometer cerium-doped titania[J]. Appl Surf Sci, 2006, 252(24): 8565-8570.
- [14] 李玉光.焙烧的P-25TiO<sub>2</sub>微结构特性和光催化活性[J].物理化学学报,1999,15(1):82-86.  
LI Yu-guang. Microstructure characteristics and photoreactivity of calcined P-25 TiO<sub>2</sub> [J]. Acta Physico-chimica Sinica, 1999, 15(1): 82-86.
- [15] 刘维桥,孙桂大.固体催化剂实用研究方法[M].北京:中国石化出版社,2000.  
LIU Wei-qiao, SUN Gui-da. Practical study methods of solid catalysts[M]. Beijing: China Petroleum & Chemical Industry Press, 2000.
- [16] 吴树新,马智,秦永宁,等.掺杂纳米二氧化钛光催化性能的研究[J].物理化学学报,2004,20(2):138-143.  
WU Shu-xin, MA Zhi, QIN Yong-ning, et al. Photocatalytic redox activity of doped nanocrystalline TiO<sub>2</sub>[J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2004, 20(2): 138-143.
- [17] Economidis N, Coil R F, Smirniotis P G. Catalytic performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> loaded with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia[J]. Catal Today, 1998, 40(1): 27-37.

(编辑 陈爱华)