

# 离子液体中 Co 掺杂介孔 TiO<sub>2</sub> 可见光催化剂的制备及性能研究

张丽娟<sup>1</sup>, 底兰波<sup>1</sup>, 李燕春<sup>1</sup>, 张秀玲<sup>1,2</sup>

(大连大学 1. 物理科学与技术学院; 2. 辽宁省生物有机化学重点实验室, 大连 116622)

**摘 要:** 以离子液体([C<sub>4</sub>MIM]BF<sub>4</sub>)为模板剂, 采用溶胶-凝胶法制备了介孔 TiO<sub>2</sub> 和 Co 掺杂的介孔 TiO<sub>2</sub> 光催化剂。研究了 Co 掺杂对样品的比表面积、晶相、元素价态、吸光特性及可见光活性的影响。结果表明: 所制备的 Co/TiO<sub>2</sub> 光催化剂为介孔结构的具有较大比表面积的锐钛矿相纳米颗粒; XPS 分析表明: Co 以 Co<sup>2+</sup>取代 Ti<sup>4+</sup>进入 TiO<sub>2</sub> 晶格形成杂质能级, 降低了 TiO<sub>2</sub> 带隙能, 有效拓展了 TiO<sub>2</sub> 的光响应范围。以亚甲基蓝水溶液为降解对象, 在可见光( $\lambda > 420$  nm)下考察制备样品的光催化活性, 结果表明: Co 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 具有可见光活性, 且 0.3%Co/TiO<sub>2</sub> 的活性最高。

**关 键 词:** 离子液体; 二氧化钛; 钴掺杂; 可见光活性

中图分类号: O649 文献标识码: A

## Preparation and Properties of Co-doped TiO<sub>2</sub> with Assistance of Ionic Liquid

ZHANG Li-Juan<sup>1</sup>, DI Lan-Bo<sup>1</sup>, LI Yan-Chun<sup>1</sup>, ZHANG Xiu-Ling<sup>1,2</sup>

(1. College of Physical Science and Technology, Dalian University, Dalian 116622, China; 2. Liaoning Province Key Laboratory of Bioorganic Chemistry, Dalian University, Dalian 116622, China)

**Abstract:** Co-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts were prepared by an ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([C<sub>4</sub>MIM]BF<sub>4</sub>) modified Sol-Gel method. The effects of Co doping on the surface area, crystalline phase, chemical binding states and compositions, and absorbance of the Co-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts were studied by N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurements (BET), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra (UV-Vis DRS). BET analysis showed that Co/TiO<sub>2</sub> photocatalyst was mesoporous structure with large surface area. XRD patterns indicated that the Co-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts was anatase structure. XPS spectra indicated that the Co<sup>2+</sup> replaced Ti<sup>4+</sup> and entered into TiO<sub>2</sub> lattice, which reduced the band gap of TiO<sub>2</sub> and thereby extending the light response range to the visible region (UV-Vis spectra). Photocatalytic activity of the Co/TiO<sub>2</sub> mesoporous photocatalysts was evaluated by photodegradation of methylene blue (MB) under visible light ( $\lambda > 420$  nm). Co-doped TiO<sub>2</sub> exhibited obvious visible light activity for MB photodegradation, and 0.3%Co/TiO<sub>2</sub> exhibited the highest photocatalytic activity.

**Key words:** ionic liquid; titanium dioxide; Co doping; visible light activity

介孔 TiO<sub>2</sub> 因具有大的比表面积、较强的吸附力等优点, 被广泛应用于光催化、光电转换、传感器及电极材料等方面<sup>[1-3]</sup>。但由于 TiO<sub>2</sub> 的带隙较大 (3.0~3.2 eV), 只有在紫外光激发下才具有光催化活

性, 致使 TiO<sub>2</sub> 的实际应用受到限制。为解决 TiO<sub>2</sub> 在实际应用中的问题, 人们采用非金属掺杂、半导体复合、过渡金属掺杂和染料敏化等技术对 TiO<sub>2</sub> 进行改性, 抑制 TiO<sub>2</sub> 光生电子空穴复合率, 并有效

收稿日期: 2013-11-12; 收到修改稿日期: 2013-12-24

基金项目: 国家自然科学基金(21173028); 辽宁省高等学校优秀科技人才支持计划(LR2012042)

National Natural Science Foundation of China (21173028); Program for Liaoning Excellent Talents in University (LR2012042)

作者简介: 张丽娟(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: lijuanzhang818@126.com

通讯作者: 张秀玲, 教授. E-mail: xiulz@sina.com; 底兰波, 讲师. E-mail: dilanbo@163.com

扩展其光响应范围,提高  $\text{TiO}_2$  的可见光利用率<sup>[4-5]</sup>。其中过渡金属掺杂能在  $\text{TiO}_2$  晶格中引入缺陷,扩展其光响应范围而受到人们的广泛关注。Deng 等<sup>[6]</sup>采用溶胶-凝胶法与水热法成功制备了 Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管,证实 Fe 掺入  $\text{TiO}_2$  可见光响应增强。

离子液体是一种常温下呈液态且完全由阴阳离子组成的离子型化合物。在材料制备中具有以下优势:1)蒸汽压低,不易挥发,能更好地维持反应浓度;2)界面张力低,有较高的成核率;3)界面能低,在液态具有较强的形成氢键的能力,可形成高度有序的结构,是大多数分子自组装过程的基础<sup>[7]</sup>。使用离子液体制备  $\text{TiO}_2$  已有相关报道。例如 Zhou 等<sup>[8]</sup>于 2003 年首次采用溶胶-凝胶法,以  $\text{TiCl}_4$  为钛的前驱体、亲水性离子液体  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$  为溶剂于室温下制备了粒径只有 2~3 nm 的锐钛矿  $\text{TiO}_2$ 。Zheng 等<sup>[9]</sup>在离子液体  $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{Br}]$  和盐酸混合溶液中水解  $\text{TiCl}_4$  制备金红石相和金红石-锐钛矿复合相的  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒。本课题组已采用离子液体  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$  修饰溶胶-凝胶法,成功制备了锐钛矿相介孔  $\text{TiO}_2$  光催化剂<sup>[10]</sup>。

为有效扩展介孔  $\text{TiO}_2$  的光响应范围,提高其可见光催化活性,本工作采用  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  为钴源,以离子液体  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$  为模板剂与反应溶剂辅助溶胶-凝胶法,制备了具有较高可见光催化活性、大比面积的介孔  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  光催化剂。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

实验所用原料为离子液体  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$  (中国科学院兰州化学物理研究所,纯度大于 99%)、钛酸四丁酯(天津市科密欧化学试剂有限公司,AR)、硝酸钴(沈阳试剂厂,AR)、冰醋酸(天津市大茂化学试剂厂,AR)、无水乙醇(天津市大茂化学试剂厂,AR)。

将一定浓度的  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶液与  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$ 、冰醋酸以体积比 12:1.5:10 顺次溶于 30 mL 无水乙醇中,用磁力搅拌器在室温下搅拌 30 min,形成溶液 A。将 10 mL 钛酸四丁酯溶解于 30 mL 无水乙醇中,在室温下持续搅拌 15 min,形成溶液 B。将溶液 A 用分液漏斗以 1.2 mL/min 的速度滴加到溶液 B 中,持续搅拌 5 h 得到  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  溶胶,静置 12 h 得到  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  干凝胶。空气气氛下,将  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  干凝胶在马弗炉中 400℃ 预烧 3 h,将所得样品研磨成粉末于 650℃ 下焙烧 2 h,即可得到  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  样品。

相同实验条件下,改变  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶液的浓度 (0、0.0034、0.0103、0.0171 mol/L) 制备  $\text{Co}$  掺杂量为 0、0.1%、0.3%、0.5% 的  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  样品,记为  $\text{TiO}_2$ 、

0.1% $\text{Co}/\text{TiO}_2$ 、0.3% $\text{Co}/\text{TiO}_2$  和 0.5% $\text{Co}/\text{TiO}_2$ 。

### 1.2 性能测试

用美国康塔仪器公司的 NOVA 2200e 型比表面积及孔径分析仪( $\text{N}_2$ -Physisorption, BET)分析样品的比表面积和孔径分布,测试前样品在室温下以 20℃/min 的速率升至 300℃ 保温 3 h 真空脱气干燥,在 77.3 K 进行  $\text{N}_2$  吸附。用日本 Rigaku 公司 D/max-Ultima 型 X 射线衍射仪分析样品的相组成,  $\text{Cu K}\alpha$  射线,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA。用荷兰 FEI 公司 Tecnai G<sup>2</sup> Spirit 型透射电子显微镜观察样品的粒径,加速电压为 120 kV。采用美国 ThermoVG 公司的 ESCALAB250 多功能表面分析系统分析样品的 X 射线光电子能谱。用美国瓦里安 Gary 100/300 紫外-可见分光光度计,以硫酸钡为标准参比进行样品紫外-可见吸收光谱分析,扫描范围为 200~800 nm。

采用北京泊菲莱公司的 PLS-SXE300 氙灯光源为模拟光源,以亚甲基蓝溶液为模拟污染物评价  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  的光催化性能。在专用反应器中放入 100 mL 浓度为 20 mg/L 亚甲基蓝溶液,对应加入 0.1 g 样品,置于暗箱静置 1 h 达到吸附平衡。然后在室温下用 300 W 氙灯( $\lambda > 420$  nm)为可见光源照射 4 h。每隔 1 h 取样,离心后用 721 分光光度计在 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  $\eta$  以下式计算:

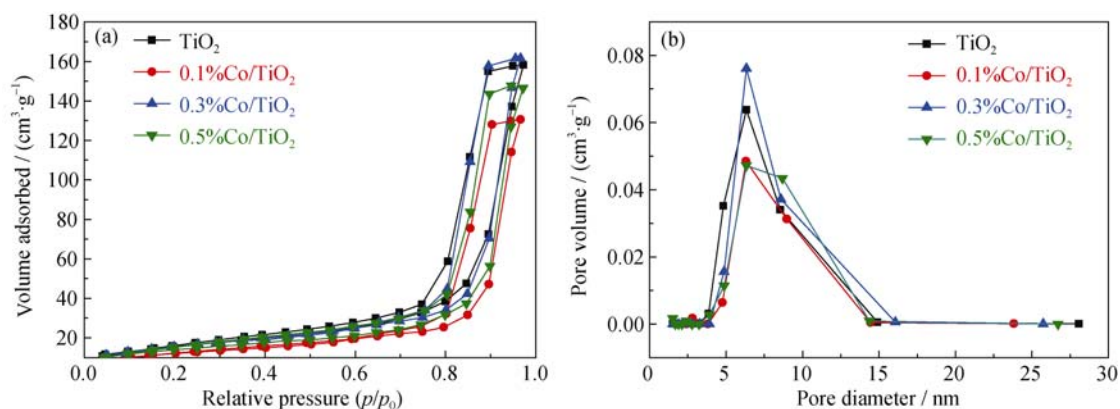
$$\eta = (c_0 - c) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

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 $\text{Co}$ 掺杂 $\text{TiO}_2$ 的孔结构和比表面积分析

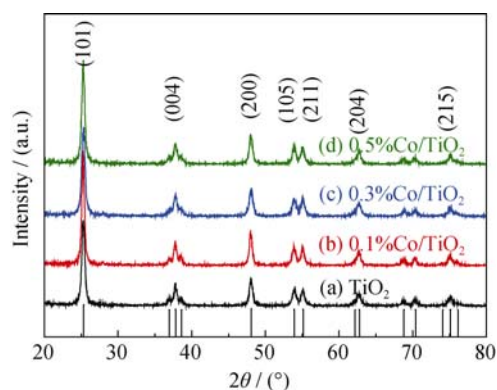
图 1 为样品  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  的吸附-脱附等温线及孔径分布曲线。从图 1(a)可以看出,当  $\text{Co}$  掺杂量为 0、0.1%、0.3%、0.5% 时,样品的等温线为典型的 V 型等温线,在相对压力  $p/p_0$  为 0.6~1.0 范围内出现 H1 型迟滞回线<sup>[11]</sup>,由此可知所制备的样品是介孔材料。这是由于采用离子液体  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$  为模板剂修饰溶胶-凝胶法制备  $\text{Co}$  掺杂介孔  $\text{TiO}_2$  光催化剂的过程中,阳离子咪唑环之间形成的  $\pi$ - $\pi$  堆积<sup>[12]</sup>,阴离子  $\text{BF}_4^-$  与  $\text{TiO}_2$  前驱体之间形成的氢键以及阴阳离子间库仑力的共同作用,得到具有良好介孔结构的  $\text{TiO}_2$  光催化剂。图 1(b)给出了不同  $\text{Co}$  掺杂量时制备  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  的孔径分布曲线,当  $\text{Co}$  掺杂量不同时,样品的孔径分布均比较集中,孔径变化不大。

图 1 样品 TiO<sub>2</sub> 和 Co/TiO<sub>2</sub> 的吸附-脱附等温线(a)及孔径分布曲线(b)Fig. 1 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of TiO<sub>2</sub> and Co/TiO<sub>2</sub>

样品 TiO<sub>2</sub> 和 Co/TiO<sub>2</sub> 的结构参数由表 1 所示。由表 1 样品 TiO<sub>2</sub> 和 0.1%Co/TiO<sub>2</sub> 的结构参数可知, 当 Co 掺杂量为 0.1% 时, 掺杂量对样品的孔径与孔体积影响较小, 掺杂少量的 Co 时, 样品的比表面积提高。当 Co 掺杂量为 0.3% 时, 孔体积与比表面积最大。随着掺杂量由 0.3% 增大到 0.5% 时, 掺杂量对 Co/TiO<sub>2</sub> 颗粒的孔径结构产生了较大的影响, 孔体积降低, 样品的比表面积随之有较大幅度的下降。这可能是由于 Co 掺杂量较少时, Co<sup>2+</sup> 取代晶格中的 Ti<sup>4+</sup> 改变了 TiO<sub>2</sub> 的结构; 随着掺杂量增大, 部分 Co 离子形成氧化物聚集在样品表面, 减小了比表面积。

## 2.2 Co 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的晶相和形貌分析

图 2 为样品 TiO<sub>2</sub> 和 Co/TiO<sub>2</sub> 经 650℃ 焙烧的 X 射线衍射图谱。由图 2 可以看出, 2θ 在 25.1°、37.7°、48.1°、54.0°、55.1°、62.8° 和 75.2° 处对应的是锐钛矿相的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204) 和 (215) 晶面的衍射峰, 样品 TiO<sub>2</sub> 和 0.5%Co/TiO<sub>2</sub> 的衍射峰位置及峰值强度与标准卡片 (JCPDS 89-4921) 一致<sup>[13]</sup>。样品 0.1%Co/TiO<sub>2</sub> 和 0.3%Co/TiO<sub>2</sub> 在 27.3° 处对应的是金红石 (110) 晶面的衍射峰, 且当 Co 掺杂量为 0.5% 时, 金红石的衍射峰消失, 说明 Co 掺杂量的增加抑制了金红石的形成。随着 Co 掺杂量的增大, 未发现钴的氧化物 CoO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CoTiO<sub>3</sub>

图 2 样品 TiO<sub>2</sub> (a)、0.1%Co/TiO<sub>2</sub> (b)、0.3%Co/TiO<sub>2</sub> (c) 和 0.5%Co/TiO<sub>2</sub> (d) 的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> (a), 0.1%Co/TiO<sub>2</sub> (b), 0.3% Co/TiO<sub>2</sub> (c) and 0.5%Co/TiO<sub>2</sub> (d)

等的特征峰, 其可能原因有两个: 一是 Co 氧化物含量较少, 没有形成晶态无法检测; 二是由于在 6 配位的情况下, Ti<sup>4+</sup> (74.5 pm) 和 Co<sup>2+</sup> (79 pm) 具有相似的离子半径, 在凝聚状态下, 彼此可以占据相应的晶格位置, 从而形成固溶体, 导致检测不到 Co 氧化物的特征峰<sup>[14-15]</sup>。

图 3 为样品 TiO<sub>2</sub> 和 0.3%Co/TiO<sub>2</sub> 的 TEM 照片。如图可见, 离子液体修饰制备的 TiO<sub>2</sub> 粒径大约在 20 nm, 颗粒分布均匀, 0.3%Co/TiO<sub>2</sub> 的粒径尺寸大约为 15 nm。这可能是因为 Co<sup>2+</sup> 取代晶格中的 Ti<sup>4+</sup> 进入晶格, 形成晶格缺陷, 并抑制晶粒长大。桑焕新等<sup>[16]</sup>在制备 Bi 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂中也得到了相似的结论, 掺杂会抑制 TiO<sub>2</sub> 晶粒的长大。

## 2.3 Co 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的元素组成分析

图 4 是 0.5%Co/TiO<sub>2</sub> 的 Ti2p, Co2p 的 X 射线光电子能谱图。如图 4(a) 所示, 出现了 Ti 的两个特征峰, 即 Ti2p<sub>3/2</sub> (458.7 eV) 和 Ti2p<sub>1/2</sub> (464.3 eV), 表明在 TiO<sub>2</sub> 晶格中 Ti 主要以 Ti<sup>4+</sup> 形式存在<sup>[17]</sup>。如图 4(b)

表 1 样品 TiO<sub>2</sub> 和 Co/TiO<sub>2</sub> 的结构参数Table 1 Structural parameters of the TiO<sub>2</sub> and Co/TiO<sub>2</sub>

Sample	Pore volume/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore radius/ nm	Surface area/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	0.21	6.33	51.6
0.1%Co/TiO <sub>2</sub>	0.21	6.31	57.4
0.3%Co/TiO <sub>2</sub>	0.25	6.32	75.1
0.5%Co/TiO <sub>2</sub>	0.23	6.33	63.9

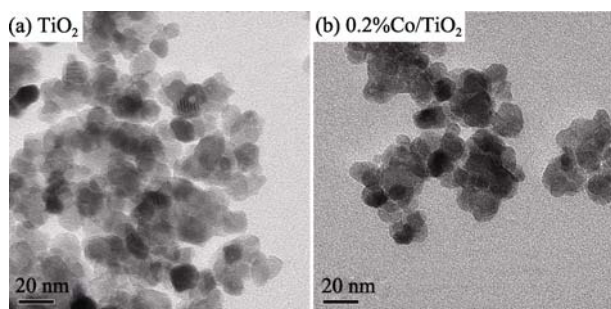


图 3 样品  $\text{TiO}_2$  (a) 与  $0.3\%\text{Co}/\text{TiO}_2$  (b) 的 TEM 照片  
Fig. 3 TEM images of  $\text{TiO}_2$  (a) and  $0.3\%\text{Co}/\text{TiO}_2$  (b)

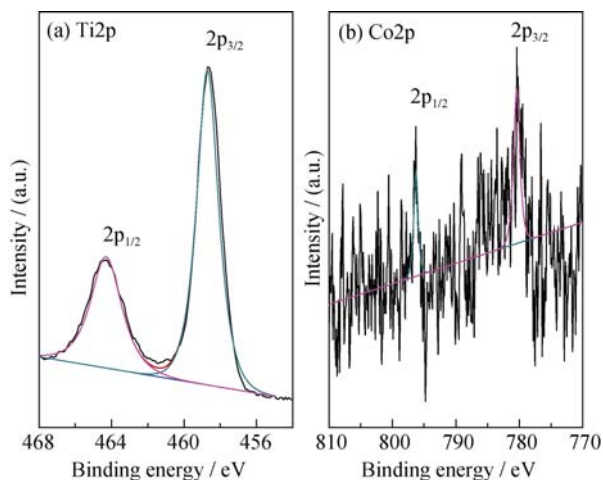


图 4 样品  $0.5\%\text{Co}/\text{TiO}_2$  的 X 射线光电子能谱  
Fig. 4 High resolution XPS spectra of  $0.5\%\text{Co}/\text{TiO}_2$   
(a)  $\text{Ti}2\text{p}$ ; (b)  $\text{Co}2\text{p}$

所示, 样品  $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$  和  $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$  的结合能为 780.5 和 796.0 eV, 二者结合能之差 ( $\Delta = \text{Co}2\text{p}_{1/2} - \text{Co}2\text{p}_{3/2}$ ) 为 15.5 eV, 与  $\text{Co}^{2+}$  的  $\text{Co}2\text{p}$  结合能之差相匹配<sup>[18]</sup>, 而低自旋  $\text{Co}^{3+}$  的  $\text{Co}2\text{p}$  结合能之差为 15.0 eV, 这表明,  $\text{Co}$  在样品中以  $\text{Co}^{2+}$  形式存在。同时,  $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$  峰与  $\text{CoO}$  的标准峰位(780.0 eV)相比, 向高结合能端移动, 这可能是由于一部分  $\text{Co}^{2+}$  以掺杂形式进入到  $\text{TiO}_2$  晶格中形成间隙式固溶体, 另一部分  $\text{Co}^{2+}$  取代晶格位置上的  $\text{Ti}^{4+}$  而形成置换式固溶体。吴玉琪等<sup>[19]</sup>的研究也表明不同条件下得到  $\text{CoO}_x\text{-TiO}_2$  粉末中  $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$  电子结合能与  $\text{CoO}$  的  $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$  标准峰位相比向高结合能端移动, 掺杂量较低的  $\text{TiO}_2$  粉末中  $\text{Co}$  是以组成较为复杂的复合氧化物形式存在。

## 2.4 $\text{Co}$ 掺杂 $\text{TiO}_2$ 的光响应性能

图 5 是样品  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  经  $650^\circ\text{C}$  焙烧的紫外可见漫反射吸收光谱图。和未掺杂  $\text{TiO}_2$  的紫外可见图谱相比,  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  的吸收边带发生明显红移, 且掺杂量越大, 红移程度越大。结合 XPS 的结果,  $\text{Co}^{2+}$  进入  $\text{TiO}_2$  晶格中易形成间隙式固溶体与置换式固溶体, 造成晶格缺陷, 降低带隙能, 扩大光响应范

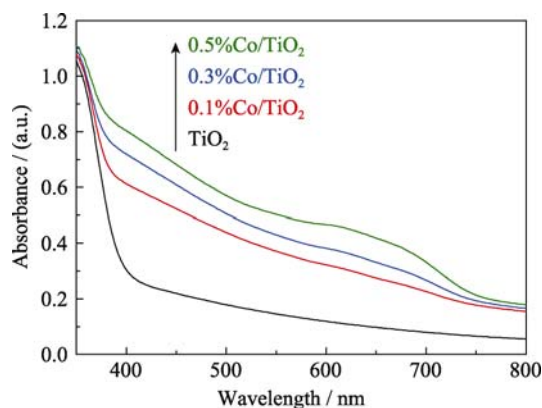


图 5 样品  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  的紫外可见漫反射吸收光谱图  
Fig. 5 UV-Vis DRS of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Co}/\text{TiO}_2$

能级, 即在  $\text{TiO}_2$  带隙中形成了新的能级, 而且存在能级交错, 使价带上的电子受到激发后, 先跃迁至杂质能级, 杂质能级作为施主能级, 其上的电子被可见光激发跃迁至导带, 从而拓展  $\text{TiO}_2$  的光响应范围。

利用公式(2)计算  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  带隙的结果见表 2。

$$E_g = 1240 / \lambda_g \quad (2)$$

其中:  $E_g$  为带隙宽度(eV),  $\lambda_g$  为光吸收阈值(nm)。

由表 2 结果可知, 掺杂微量的  $\text{Co}$  后,  $\text{TiO}_2$  的带隙能变小, 带隙变窄, 且随着掺杂量的增大, 带隙变小。带隙宽度的减小可以增大  $\text{TiO}_2$  的光响应范围<sup>[20]</sup>, 这在 UV-Vis 分析结果及带隙的计算结果中得到了证明:  $\text{Co}$  掺杂使  $\text{TiO}_2$  的光学吸收边缘发生红移, 在可见光区域有一定程度的吸收。同时,  $\text{Co}$  掺杂缩小了  $\text{TiO}_2$  的带隙宽度, 在  $\text{Co}$  的 3d 轨道价带和导带之间形成了新的杂质能级, 这不仅有利于提高可见光的利用率, 而且也有利于光生空穴与电子的分离。但杂质能级会为空穴和电子提供新的复合中心, 过量的掺杂会使催化剂活性降低。这与  $\text{Co}$  掺杂量对  $\text{TiO}_2$  光催化降解亚甲基蓝的结果相吻合。

## 2.5 $\text{Co}$ 掺杂 $\text{TiO}_2$ 的光催化反应性能

图 6 为掺杂量不同的  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  在  $650^\circ\text{C}$  焙烧后的光催化曲线与降解速率曲线。由图 6(a)可见亚甲基蓝水溶液 4 h 的自降解为 40% 左右。未掺杂  $\text{Co}$  的  $\text{TiO}_2$

表 2 样品  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  的带隙  
Table 2 Band gap of the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Co}/\text{TiO}_2$

Sample	$\lambda_g/\text{nm}$	$E_g/\text{eV}$
$\text{TiO}_2$	387.5	3.20
$0.1\%\text{Co}/\text{TiO}_2$	427.5	2.90
$0.3\%\text{Co}/\text{TiO}_2$	463.4	2.68
$0.5\%\text{Co}/\text{TiO}_2$	476.5	2.60

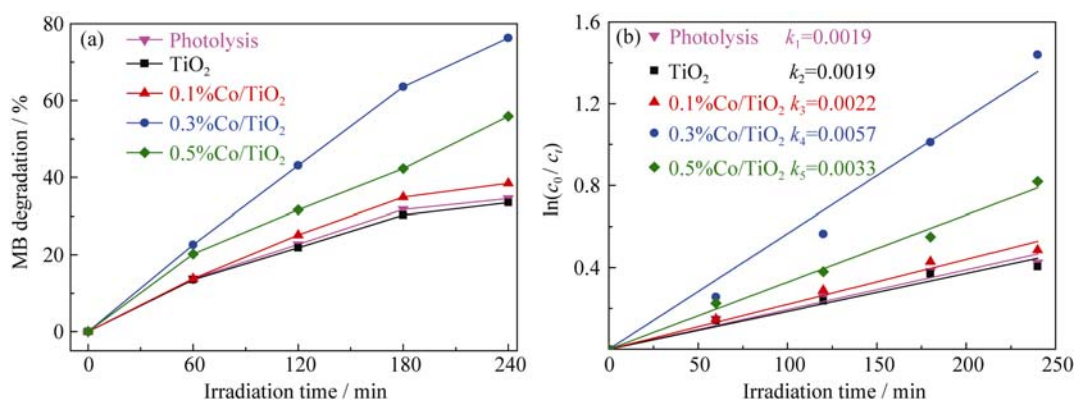


图6 掺杂量不同的 Co/TiO<sub>2</sub> 在可见光照下光催化曲线(a)与降解速率曲线(b)

Fig. 6 Photocatalytic activity (a) and the degradation rate curves (b) of Co/TiO<sub>2</sub> with different contents of Co

的降解效率与亚甲基蓝水溶液的自降解效果基本一致,说明未掺杂 Co 的 TiO<sub>2</sub> 没有可见光活性。Co 加入量对所制备的 TiO<sub>2</sub> 光催化性能影响较大。随着 Co 掺杂量的增加,亚甲基蓝水溶液的降解率先增大后减小,0.3%Co/TiO<sub>2</sub> 的降解率最大,达到了 80%,这与降解速率曲线结果一致,由图 6(b)可见,随 Co 掺杂量的增加,速率常数先增大后减小,且 0.3%Co/TiO<sub>2</sub> 的速率常数( $k_3=0.0057 \text{ min}^{-1}$ )最大。这是因为适量的 Co 掺杂,样品经焙烧后 Co<sup>2+</sup>取代 Ti<sup>4+</sup>进入 TiO<sub>2</sub> 晶格间隙,导致 TiO<sub>2</sub> 局部的晶格畸变<sup>[21]</sup>,产生畸变能,为补偿这种畸变能, TiO<sub>2</sub> 表面的 O 原子容易脱离晶格捕获空穴,降低光生电子-空穴复合率;晶格畸变也使得催化剂的表面缺陷增加,有利于提高催化剂表面吸附性,二者协同作用提高光催化性能。由于 Co 离子既可以捕获电子,又可以捕获空穴,当掺杂量较高时会导致 Co 离子成为电子和空穴的复合中心,从而降低了催化活性,而且掺杂量过大会使空穴和电子向表面的迁移中遇到更多的捕获,从而降低量子效率<sup>[22]</sup>。

### 3 结论

以[C<sub>4</sub>MIM]BF<sub>4</sub> 为模板剂修饰溶胶-凝胶法制备了具有大比表面积、较好的热稳定性及可见光活性的介孔 Co 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂。其中 0.3%Co/TiO<sub>2</sub> 样品具有最大的比表面积(75.1 m<sup>2</sup>/g), Co 掺杂量的增加抑制金红石相的形成。XPS 分析表明: Co 以 Co<sup>2+</sup>取代 Ti<sup>4+</sup>进入 TiO<sub>2</sub> 晶格,形成杂质能级,增强了 TiO<sub>2</sub> 对可见光的吸收。紫外可见光谱显示随 Co 掺杂量的增加, Co/TiO<sub>2</sub> 的吸收边带发生明显红移,适量 Co 掺杂有利于提高 TiO<sub>2</sub> 光催化性能。以亚甲基蓝水溶液为降解对象,在可见光( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )下考察制备样品的可见光催化活性,结果表明, Co 掺杂

有效拓展了 TiO<sub>2</sub> 的光响应范围, 0.3%的 Co/TiO<sub>2</sub> 可见光活性最高,对亚甲基蓝水溶液的降解率最大,达到了 80%。

### 参考文献:

- [1] SAMUEL V, MUTHUKUMAR P, GAIKWAD S P, *et al.* Synthesis of mesoporous rutile TiO<sub>2</sub>. *Mater. Lett.*, 2004, **58**: 2514-2518.
- [2] CROSSLAND E J W, NOEL N, SIVARAM V, *et al.* Mesoporous TiO<sub>2</sub> single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance. *Nature*, 2013, **495**: 215-219.
- [3] ZHENG Q, ZHOU B X, BAI J, *et al.* Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube array sensor for the determination of chemical oxygen demand. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(5): 1044-1049.
- [4] BISWAS S K, PATHAK A, PRAMANIK N K, *et al.* Codoped Cr and W rutile nanosized powders obtained by pyrolysis of triethanolamine complexes. *Ceram. Int.*, 2008, **34**(8): 1875-1883.
- [5] WAN B, CHEN M B, ZHOU X Y, *et al.* Photocatalytic performance of Ag/TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> nanotube. *J. Inorg. Mater.*, 2010, **25**(3): 285-288.
- [6] DENG L X, WANG S R, LIU D Y, *et al.* Synthesis, characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes with high photocatalytic activity. *Catal. Lett.*, 2009, **129**(3/4): 513-518.
- [7] NAKASHIMA T, KIMIZUKA N. Interfacial synthesis of hollow TiO<sub>2</sub> microspheres in ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(21): 6386-6387.
- [8] ZHOU Y, ANTONIETTI M. Synthesis of very small TiO<sub>2</sub> nanocrystals in a room-temperature ionic liquid and their self-assembly toward mesoporous spherical aggregates. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(49): 14960-14961.
- [9] ZHENG W J, LIU X D, YAN Z Y, *et al.* Ionic liquid-assisted synthesis of large-scale TiO<sub>2</sub> nanoparticles with controllable phase by hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>. *ACS Nano*, 2009, **3**(1): 115-122.
- [10] HAN Y D, WANG K, XU Z J, *et al.* Preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub> by ionic liquid modified Sol-Gel method. *J. Chin. Ceram. Soc.*,

- 2012, **40(9)**: 1289–1293.
- [11] KANDIEL T A, ISMAIL A A, BAHNEMANN D W. Mesoporous TiO<sub>2</sub> nanostructures: a route to minimize Pt loading on titania photocatalysts for hydrogen production. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13(45)**: 20155–20161.
- [12] ZHOU Y, SCHATTKAJ H, ANTONIETTI M. Room-temperature ionic liquids as template to monolithic mesoporous silica with wormlike pores via a Sol-Gel nanocasting technique. *Nano Lett.*, 2004, **4(3)**: 477–481.
- [13] EUN H C, SUK-IN H, DONG J M. Preparation of thermally stable mesostructured nano-sized TiO<sub>2</sub> particles by modified Sol-Gel method using ionic liquid. *Catal. Lett.*, 2008, **123(1–2)**: 84–89.
- [14] SONG H B, ZHOU G W, WANG C F, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> co-doped with nitrogen and cobalt(II). *Res. Chem. Intermed.*, 2013, **39(2)**: 747–758.
- [15] KIRIT S, DIMPLE S. Characterization of nanocrystalline cobalt doped TiO<sub>2</sub> Sol-Gel material. *J. Cryst. Growth*, 2012, **352(11)**: 224–228.
- [16] SANG H X, TIAN Y, WANG X T, *et al.* Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution from glycerol solution over Bi<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Inorg. Mater.*, 2012, **27(12)**: 1283–1288.
- [17] SUN J, LIU S X. Preparation of lanthanum-doped TiO<sub>2</sub> film and its application for gaseous toluene removal. *J. Inorg. Mater.*, 2010, **25(9)**: 928–934.
- [18] LI J G, ROBERT B, MASAAKI I, *et al.* Cobalt-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystallites: Radio-Frequency thermal plasma processing, phase structure, and magnetic properties. *Phys. Chem. C*, 2009, **113(19)**: 8009–8015.
- [19] WU Y Q, LU G X, LI S B. The preparation, optimization and photocatalytic properties of CoO<sub>x</sub>-modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts for hydrogen generation from photocatalytic water splitting. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2005, **3(21)**: 309–314.
- [20] LEE A C, LIN R H, YANG C Y, *et al.* Preparations and characterization of novel photocatalysts with mesoporous titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) via a Sol-Gel method. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **109(2/3)**: 275–280.
- [21] TANG S Q, HE J P, ZHANG Z. Synthesis and photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> powder. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2012, **40(7)**: 950–956.
- [22] CHEN J B, WANG C W, MA B H, *et al.* Field emission from the structure of well-aligned TiO<sub>2</sub>/Ti nanotube arrays. *Thin Solid Films*, 2009, **517(15)**: 4390–4393.