

FTIR 与 XRD 的均匀粒度分布 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球制备机理研究

张 浩^{1,2}, 徐远迪¹, 刘秀玉¹

1. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032

2. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学), 安徽 马鞍山 243002

摘 要 随着社会经济的发展, 环境空气品质已经成为研究热点。TiO₂ 是一种化学稳定性高, 耐腐蚀性强, 对人体无毒无害的 N 型半导体材料。利用 TiO₂ 的光催化性能提高室内环境空气品质已经成为研究焦点, 但是由于 TiO₂ 只能在紫外光源下才具有较高的光催化效率, 而在可见光源下的光催化效率较低, 从而极大的限制了 TiO₂ 在室内环境领域的发展。因此, 研发在可见光源下具有良好光催化性能的 TiO₂ 复合材料势在必行。利用元素掺杂改性技术与提高比表面积方法可以改善光催化反应过程中量子效率和对光能的利用率, 以加快电子和空穴向表面迁移的速率同时降低光生载流子的复合机率。以二氧化硅 SiO₂ 为模板、聚乙烯吡咯烷酮为成膜剂、硝酸铈 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 和硝酸铜 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 为改性剂采用溶胶-凝胶法制备均匀粒度分布的 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球, 并将制备过程分为四个阶段, 即纳米 SiO₂ 球模板的制备、Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶的制备、Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球的制备和 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的制备。利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 与 X 射线衍射仪 (XRD) 对 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的制备过程各阶段生成物进行测试与分析, 即在纳米 SiO₂ 球模板的制备阶段从微观角度研究纳米 SiO₂ 球模板的搭建过程, 在 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶的制备阶段研究 TiO₂ 附着于纳米 SiO₂ 球模板的过程, 在 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球的制备阶段研究煅烧工艺对 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球中晶相与结构的影响, 在 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的制备阶段研究氢氧化钠溶液对 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球中纳米 SiO₂ 球模板洗涤效果的影响。利用紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 对 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的光响应性能进行测试与分析, 以研究 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球对可见光源的利用效率。利用激光粒度分析仪 (LPSA) 与扫描电子显微镜 (SEM) 对 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的粒度分布与微观形貌进行测试与分析, 以研究 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的均匀粒度分布效果。结果表明: 以 Si-O-Si 基团构建非晶体结构的无定形态纳米 SiO₂ 球模板, 有利于聚乙烯吡咯烷酮在纳米 SiO₂ 球模板表面附着, 从而控制 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的空腔结构。Ce-Cu 掺杂基本进入 TiO₂ 晶体, 极少进入纳米 SiO₂ 球模板晶体, 从而抑制了 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球中 TiO₂ 由锐钛矿相向金红石相的转变。Ce-Cu 掺杂 TiO₂ 可以促使 TiO₂ 内部形成新的能级, 实现能量较小的光子捕获 e⁻ 和 h⁺, 从而提高 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球对可见光源的利用效率。Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的表面光滑且不存在明显的缺陷, 其形貌呈现良好的球体且粒径分布均匀, 即 d₉₀ 为 219.54 nm, d₅₀ 为 151.60 nm、d₁₀ 为 103.84 nm, 以及 d₉₀-d₁₀ 为 115.70 nm。研究结果为进一步获得可见光源下具有良好光催化性能均匀粒度分布 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球提供理论依据和研究基础。

关键词 Ce-Cu; TiO₂; 空心微球; FTIR; XRD; 均匀粒度分布

中图分类号: TU522.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)08-2360-06

收稿日期: 2018-06-22, **修订日期:** 2018-10-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51206002), 中国博士后科学基金项目(2017M612051), 高校优秀青年骨干人才国外访学研修项目(gxg-wfx2018021), 安徽省博士后研究人员科研活动经费项目(2017B168), 安徽省大学生创新创业训练计划项目(201710360213)资助

作者简介: 张 浩, 1982 年生, 安徽工业大学建筑工程学院副教授, 新加坡国立大学机械工程学院访问学者

e-mail: fengxu19821018@163.com

引 言

随着社会经济的发展,环境空气品质已经成为室内环境舒适度研究领域的热点问题^[1]。TiO₂ 作为一种化学稳定性高,耐腐蚀性强,对人体无毒无害的 N 型半导体材料^[2]。利用 TiO₂ 的光催化性能提高室内空气品质已经成为研究焦点^[3-5],但是由于 TiO₂ 只能在紫外光源下才具有较高的光催化效率,而在可见光源下的光催化效率较低,从而极大的限制了 TiO₂ 在室内环境领域的发展^[6-7]。因此,研发在可见光源下具有良好光催化性能的 TiO₂ 复合材料势在必行。利用元素掺杂改性技术与提高比表面积方法可以改善光催化反应过程中量子效率和对光能的利用率,以加快电子和空穴向表面迁移的速率同时降低光生载流子的复合机率^[8-10]。

以二氧化硅 SiO₂ 为模板、聚乙烯吡咯烷酮为成膜剂、硝酸铈 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 和硝酸铜 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 为改性剂采用溶胶-凝胶法^[11]制备均匀粒度分布的 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球,并将其制备过程分为四个阶段,即纳米 SiO₂ 球模板的制备、Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶的制备、Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球的制备和 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的制备。首先利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 与 X 射线衍射仪 (XRD) 对 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的制备过程各阶段生成物进行测试与分析,在纳米 SiO₂ 球模板的制备阶段从微观角度研究纳米 SiO₂ 球模板的搭建过程,在 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶的制备阶段研究 TiO₂ 附着于纳米 SiO₂ 球模板的过程,在 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球的制备阶段研究煅烧工艺对 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球中晶相与结构的影响,在 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的制备阶段研究氢氧化钠溶液对 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球中纳米 SiO₂ 球模板洗涤效果的影响。其次利用紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 对 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的光响应性能进行测试与分析,以研究 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球对可见光源的利用效率。最后利用激光粒度分析仪 (LPSA) 与扫描电子显微镜 (SEM) 对 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的粒度分布与微观形貌进行测试与分析,以研究 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的均匀粒度分布效果。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

钛酸四丁酯 (C₁₆H₃₆O₄Ti)、正硅酸四乙酯 (C₈H₂₀O₄Si)、硝酸铈 (Ce(NO₃)₂ · 6H₂O)、硝酸铜 (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O)、无水乙醇 (CH₃CH₂OH)、氢氧化钠 (NaOH)、氨水 (NH₃ · OH) 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮为分析纯,玫碧克新材料科技(上海)有限公司;实验用水为去离子水。

1.2 仪器

ESJ60-4 型精密电子天平(捷久计量衡器(上海)有限公司),FZG-4 型真空恒温干燥箱(南京神威制药设备有限公司),J-HH-2A 型精密数显恒温水浴锅(冠森生物科技(上海)有限公司),S10-2 型温度数显恒温磁力搅拌器(上海司乐

仪器有限公司),PD-MJ 型箱式电阻炉(洛阳高新开发区蓬达窑炉厂),TENSOR II 型傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司),d/Max2250 型 X 射线衍射仪(日本理学公司),UV-2550 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司),NANO-PHOX 型激光粒度分析仪(德国新帕泰克有限公司),S4800 冷场发射型扫描电子显微镜(日本日立公司)。

1.3 方法

1.3.1 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球制备

纳米 SiO₂ 球模板的制备。将无水乙醇 50 mL、去离子水 25 mL 与氨水 2.5 mL 配置混合液 I 并将其以 910 r · min⁻¹ 磁力搅拌 0.5 h;用正硅酸四乙酯 2.5 mL 与无水乙醇 25 mL 配置得混合液 II 并将其以 910 r · min⁻¹ 磁力搅拌 0.5 h;将混合液 II 按 1.32 mL · min⁻¹ 逐滴滴加至混合液 I 后得混合液 I-II 并以 910 r · min⁻¹ 磁力搅拌 4.0 h,得纳米 SiO₂ 球模板(1#阶段)。

Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶的制备。将纳米 SiO₂ 球模板经无水乙醇离心洗涤 3 次后使其分散于无水乙醇 20 mL 中,再依次加入无水乙醇 50 mL、聚乙烯吡咯烷酮 0.5 g、硝酸铈 0.03 g 和硝酸铜 0.03 g 得混合液 III 并以 910 r · min⁻¹ 磁力搅拌 1.0 h;将钛酸四丁酯 5 mL 与无水乙醇 30 mL 配置混合液 IV,并以 910 r · min⁻¹ 磁力搅拌 0.5 h;将混合液 IV 按 0.86 mL · min⁻¹ 逐滴滴加至混合液 III 后得混合液 III-IV,并将其以 1.5 °C · min⁻¹ 的速度升温至 80 °C,且在 80 °C 恒温回流条件下将混合液 III-IV 以 910 r · min⁻¹ 磁力搅拌 2.0 h,再经无水乙醇离心洗涤 5 次后通过 65 °C 真空干燥,得 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶(2#阶段)。

Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的制备。将 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶置于马弗炉中,以 2.47 °C · min⁻¹ 的速度升温至 485 °C 煅烧 2.0 h,得 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球(3#阶段);将 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球分散于去离子水 80 mL 中,加入氢氧化钠 1.5 g 得混合液 V 并以 1.5 °C · min⁻¹ 的速度升温至 80 °C,在 80 °C 恒温回流条件下将混合液 V 以 910 r · min⁻¹ 磁力搅拌 4.0 h,再经去离子水离心洗涤 5 次后通过 65 °C 真空干燥,得 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球(4#阶段)。

1.3.2 性能测试与表征

对 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的制备各阶段采用傅里叶变换红外光谱仪测试与分析生成物组成结构;采用 X 射线衍射仪测试与分析生成物矿物组成,采用紫外-可见分光光度计对 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球光响应性能进行测试与分析,采用紫外-可见分光光度计对 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球光响应性能进行测试与分析,采用激光粒度分析仪 (LPSA) 对 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球粒度分布进行测试与分析,采用扫描电子显微镜对 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球微观形貌进行测试与分析。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 球模板的制备分析

图 1 为纳米 SiO₂ 球模板的测试结果。从图 1(a) 可以看出,纳米 SiO₂ 球模板在 3 380.00, 1 640.00, 1 100.00, 960.00 和 780.00 cm⁻¹ 处附近分别出现 Si—OH 基团引起的

吸收带、H—O—H 基团引起的弯曲振动吸收峰、环状 Si—O—Si 基团引起的非对称伸缩振动吸收峰、Si—OH 基团引起的弯曲振动吸收峰和 Si—O—Si 基团引起的对称伸缩振动吸收峰。从图 1(b)可以看出, 纳米 SiO₂ 球模板在 23.8° 处附近出现一个强度高且峰型宽的衍射峰。说明在无水乙醇、去离子水和氨水的作用下正硅酸四乙酯进行缩合反应, 形成以 Si—O—Si 基团构建非晶体结构的无定形态纳米 SiO₂ 球模板。

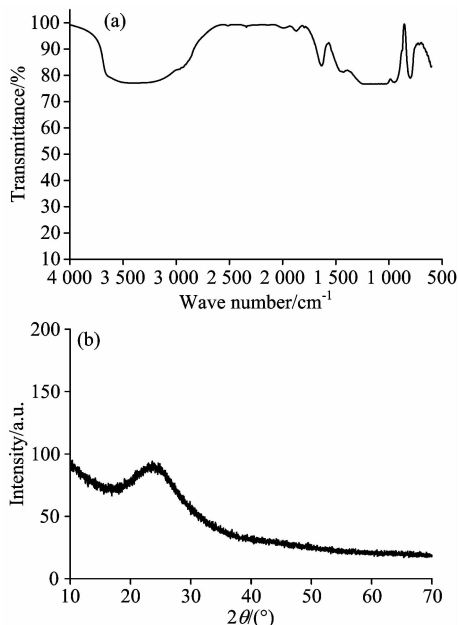


图 1 纳米 SiO₂ 球模板的测试结果

(a): FTIR; (b): XRD

Fig. 1 Measurement results of nano SiO₂ ball template

(a): FTIR; (b): XRD

2.2 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶的制备分析

图 2 为 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶的测试结果。对比图 1(a)与图 2(a)可以看出, Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶中吸收带与吸收峰的数量明显增多, 即在 3 440.00, 2 950.00, 1 660.00, 1 035.00, 1 430.00 和 1 295.00 cm⁻¹ 处附近分别出现—OH 或 H—O 基团引起的吸收带、—C—H 基团引起的伸缩振动吸收峰、羰基 —C=O 基团和—C—N—基团引起的伸缩振动吸收峰、环骨架上—C—C—基团和—C—N—基团引起的振动吸收峰。Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶中呈现大量有机物的吸收带与吸收峰, 说明聚乙烯吡咯烷酮较好的附着于 SiO₂ 表面。对比图 1(b)与图 2(b)可以看出, Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶中无定形态的衍射峰数量增多, 即在 28.2° 处附近出现一个强度高且峰型宽的衍射峰, 在 48.1° 与 55.0° 处附近出现微弱的锐钛矿型衍射峰。说明 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶中 TiO₂ 已经附着于纳米 SiO₂ 球模板表面, 整个凝胶体系依然为非晶体结构的无定形态。

2.3 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的制备分析

图 3 为高温煅烧后 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球的测试结果。与图 2(a)对比看出, Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶经

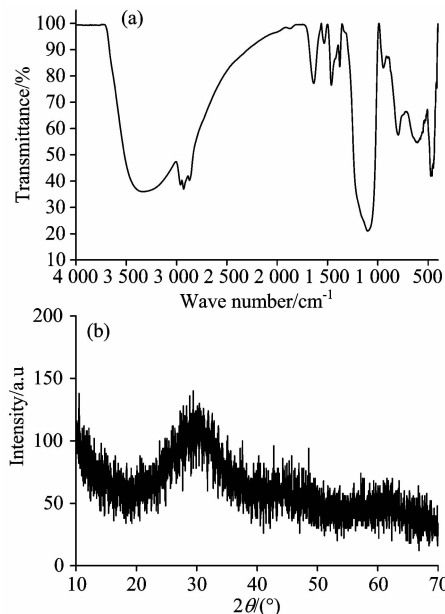


图 2 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶的测试结果

(a): FTIR; (b): XRD

Fig. 2 Measurement results of Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ composite microsphere gel

(a): FTIR; (b): XRD

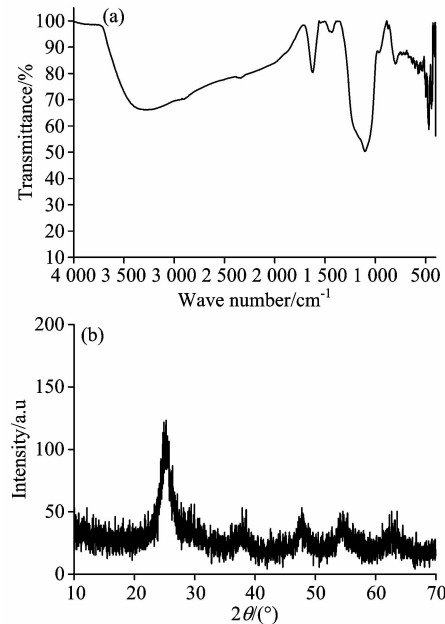


图 3 高温煅烧后 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球的测试结果

(a): FTIR; (b): XRD

Fig. 3 Measurement results of Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ composite microsphere after high-temperature sintering

(a): FTIR; (b): XRD

过高温煅烧后, 不存在任何有机物的吸收带与吸收峰, 说明 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球中不存在聚乙烯吡咯烷酮; 同时在 1 630.00 cm⁻¹ 处附近新出现—OH 基团引起的弯曲振动

吸收峰,说明掺杂的 Ce-Cu 已经进入 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球的结构导致其结构变化。对比图 2(b)与图 3(b)可以看出, Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球凝胶经过高温煅烧后, Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球中锐钛矿型衍射峰数量与强度均增加,而未出现金红石型衍射峰,即在 2θ 为 25.4°, 37.6°, 48.1°, 55.0°和 62.8°处附近分别出现明显的锐钛矿型衍射峰,说明 Ce-Cu 的掺入抑制了 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球中 TiO₂ 由锐钛矿相向金红石相的转变。

图 4 为经氢氧化钠溶液洗涤后 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的测试结果。对比图 3(a)与图 4(a)可以看出,经氢氧化钠溶液洗涤后, Ce-Cu/TiO₂ 空心微球在 3 440.00 和 1 630.00 cm⁻¹ 处附近分别出现—OH 或 H—O 基团引起的吸收带、—OH 基团引起的弯曲振动吸收峰;再对比图 1(a)与图 4(a)可以看出, Ce-Cu/TiO₂ 空心微球中不存在环状 Si—O—Si 基团引起的非对称伸缩振动吸收峰、Si—OH 基团引起的弯曲振动吸收峰和 Si—O—Si 基团引起的对称伸缩振动吸收峰。说明在氢氧化钠溶液的作用下, Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球中 SiO₂ 已经去除,形成 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球。对比图 3(b)与图 4(b)可以看出,经氢氧化钠溶液洗涤后, Ce-Cu/TiO₂ 空心微球中锐钛矿型衍射峰数量未变只是强度出现极小的降低,说明 Ce-Cu 掺杂基本进入 TiO₂ 晶体,极少进入纳米 SiO₂ 球模板晶体。

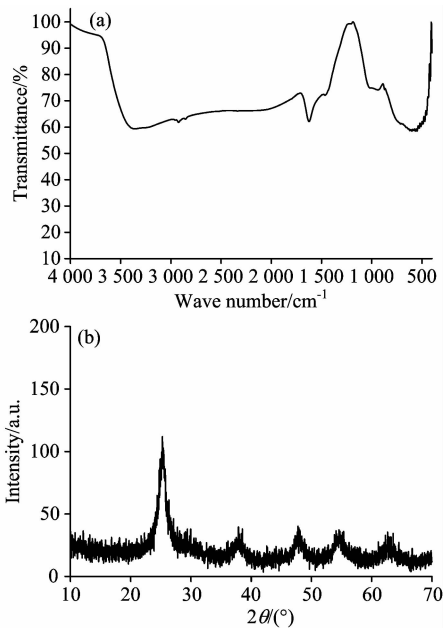


图 4 氢氧化钠溶液洗涤后 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的测试结果
(a): FTIR; (b): XRD

Fig. 4 Measurement results of Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres washed with sodium hydroxide solution
(a): FTIR; (b): XRD

2.4 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的 UV-Vis 分析

图 5 为 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球与 TiO₂ 空心微球的 UV-Vis 测试结果。从图 5 可以看出,对比于 TiO₂ 空心微球, Ce-Cu/TiO₂ 空心微球在紫外光源区和可见光源区的交界处

出现一个较为平缓的趋势转折点,即呈现吸收边带红移现象,说明 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球对可见光源具有较好的响应性能。这是因为 Ce-Cu 掺杂 TiO₂ 可以促使 TiO₂ 内部形成新的能级,实现能量较小的光子捕获 e⁻ 和 h⁺,从而提高光子的利用效率,提高 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球对可见光源的利用效率。

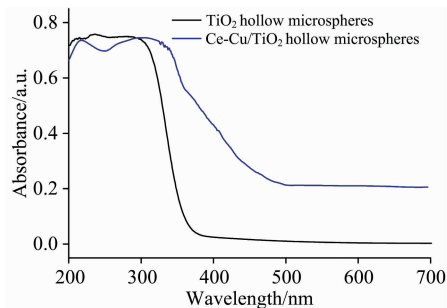


图 5 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球与 TiO₂ 空心微球的 UV-Vis 测试结果

Fig. 5 UV-Vis measurement results of Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres and TiO₂ hollow microspheres

2.5 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的均匀粒度分布分析

图 6 为 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的 LPSA 和 SEM 测试结果。从图 6(a)可以看出, Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的 d₉₀ 为 219.54 nm、d₅₀ 为 151.60 nm、d₁₀ 为 103.84 nm,以及 d₉₀-d₁₀ 为 115.70 nm,说明 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球已经到达纳米级且粒径分布均匀。从图 6(b)可以看出, Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的表面光滑且不存在明显的缺陷,其形貌呈现良好的球体且粒径分布均匀。

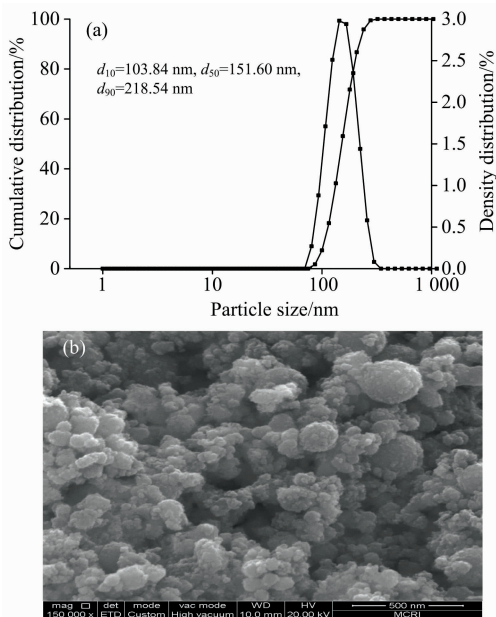


图 6 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的 LPSA 和 SEM 测试结果
(a): LPSA; (b): SEM

Fig. 6 LPSA and SEM measurement results of Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres
(a): LPSA; (b): SEM

3 结 论

(1) 以 Si—O—Si 基团构建非晶体结构的无定形态纳米 SiO₂ 球模板, 有利于聚乙烯吡咯烷酮在纳米 SiO₂ 球模板表面附着, 从而控制 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的空腔结构。

(2) Ce-Cu 掺杂基本进入 TiO₂ 晶体, 极少进入纳米 SiO₂ 球模板晶体, 从而抑制了 Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ 复合微球中 TiO₂ 由锐钛矿相向金红石相的转变。

(3) Ce-Cu 掺杂 TiO₂ 可以促使 TiO₂ 内部形成新的能级, 实现能量较小的光子捕获 e⁻ 和 h⁺, 从而提高 Ce-Cu/TiO₂ 空心微球对可见光源的利用效率。

(4) Ce-Cu/TiO₂ 空心微球的表面光滑且不存在明显的缺陷, 其形貌呈现良好的球体且粒径分布均匀, 即 d_{90} 为 219.54 nm、 d_{50} 为 151.60 nm、 d_{10} 为 103.84 nm, 以及 $d_{90} - d_{10}$ 为 115.70 nm。

References

- [1] Chen L, Yin S F, Luo S L, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(19): 6760.
- [2] Kernazhitsky L, Shymanovska V, Gavrilko T, et al. *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 2013, 14(1): 15.
- [3] Zhang H, Fang Y. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 201.
- [4] Ma X, Xue L, Yin S, et al. *Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science Edition)*, 2014, 29(5): 863.
- [5] Kim S P, Kim J O. *Desalination & Water Treatment*, 2015, 57(19): 1.
- [6] Chen L, Huang R, Xiong M, et al. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(19): 11118.
- [7] Abramović B, Despotović V, Šojić D, et al. *Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis*, 2015, 115(1): 67.
- [8] Rhydderch S, Howe R F. *Molecules*, 2015, 20(3): 4055.
- [9] LIU Yang-long, ZHENG Yu-ying, SHANG Peng-bo(刘阳龙, 郑玉婴, 尚鹏博). *Journal of Inorganic Material(无机材料学报)*, 2015, 30(7): 699.
- [10] SHANG Peng-bo, ZHENG Yu-ying, JI Feng, et al(尚鹏博, 郑玉婴, 冀峰, 等). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, 2014, 30(10): 2323.
- [11] ZHANG Hao(张浩). *Journal of Materials Engineering(材料工程)*, 2018, 46(1): 114.

Study on Preparation Mechanism of Ce-Cu/TiO₂ Hollow Microspheres with Uniform Particle Size Distribution Based on Fourier Transform Infrared Spectrum and X-Ray Diffraction

ZHANG Hao^{1, 2}, XU Yuan-di¹, LIU Xiu-yu¹

1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China

2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling (Anhui University of Technology), Ministry of Education, Ma'anshan 243002, China

Abstract With the development of social economy, environmental air quality has become a hot issue in the research field of indoor environmental comfort. TiO₂ was an n-type semiconductor material with high chemical stability, strong corrosion resistance and non-toxic to human body. Using TiO₂ photocatalysis performance to improve indoor air quality has become the research focus, but because TiO₂ has high photocatalytic efficiency only under ultraviolet light source, and under visible light source the efficiency was low, which greatly limits the development of TiO₂ in the field of indoor environment. Therefore, it is imperative to develop a TiO₂ composite with good photocatalytic performance under visible light source. Using the method of element doping modification technology and improving the specific surface area can improve the photocatalytic reaction in the process of quantum efficiency and utilization of energy, in order to speed up the migration rate of electrons and holes to the surface and reduce the light composite probability of carrier. In this paper, with silicon dioxide SiO₂ as template, polyvinylpyrrolidone as film-former, cerium nitrate Ce(NO₃)₃ · 6H₂O and copper nitrate Cu(NO₃)₂ · 3H₂O as modifier by sol-gel method to make Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres with uniform particle size distribution, and its preparation process is divided into four stages, such as preparation stage of nano SiO₂ ball template, preparation stage of Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ composite microsphere gel, preparation stage of Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ composite microsphere and preparation stage of Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres. First, the products in each stage of Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres were tested and analyzed by fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and X-ray

diffractometer (XRD), such as construction process of nano-SiO₂ ball template was studied from a microscopic point of view in preparation stage of nano SiO₂ ball template, attachment of TiO₂ to nano-SiO₂ ball template was studied in preparation stage of Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ composite microsphere gel, effect of calcining process on crystal phase and structure of Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ composite microsphere was studied in Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ composite microsphere and effect of sodium hydroxide solution on the washing effect of nano-SiO₂ ball template in Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ composite microsphere in Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres. Secondly, photoresponse performance of Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres were tested and analyzed by ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis), in order to study the utilization efficiency of Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres to visible light source. Finally, particle size distribution and microstructure of Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres were tested and analyzed in order to uniform particle size distribution of Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres. The results show that: the construction of amorphous nano-SiO₂ ball template with amorphous structure using Si—O—Si group is conducive to the adhesion of polyvinylpyrrolidone on the surface of nano-SiO₂ ball template, so as to control the cavity structure of Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres. Ce-Cu doping basically enters TiO₂ crystal, and rarely enters nano-SiO₂ ball template crystal, thus inhibiting the transformation of TiO₂ from anatase phase to rutile phase in Ce-Cu/TiO₂-SiO₂ composite microsphere. Ce-Cu-doped TiO₂ can promote the formation of new energy levels within TiO₂ and realize the capture of e⁻ and h⁺ by photons with less energy, thus improving the utilization efficiency of Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres to visible light source. The surface of Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres is smooth and there is no obvious defect. Its morphology is good and the particle size distribution is even, that is, d_{90} is 219.54 nm, d_{50} is 151.60 nm, d_{10} is 103.84 nm, and $d_{90}-d_{10}$ is 115.7 nm. The above study provides a theoretical basis and research foundation for further obtaining uniform size distribution Ce-Cu/TiO₂ hollow microspheres with good photocatalytic performance under visible light sources.

Keywords Ce-Cu; TiO₂; Hollow microspheres; FTIR; XRD; Uniform size distribution

(Received Jun. 22, 2018; accepted Oct. 16, 2018)