

## Fe<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米复合粒子的合成及表征

苏碧桃<sup>a, b</sup> 张 彰<sup>a</sup> 郑 坚<sup>a</sup> 苏致兴<sup>\*, b</sup>

(<sup>a</sup>西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

(<sup>b</sup>兰州大学化学化工学院 兰州 730000)

**摘要** 利用酸催化的溶胶-凝胶法合成了一系列不同 Fe<sup>3+</sup> 掺杂量的 TiO<sub>2</sub> 纳米复合粒子. 用 XRD, TEM, UV-vis 等技术进行了表征. 结果表明: 在所研究的掺杂量范围内 ( $x_B = 0.0005 \sim 0.1000$ ), 未发现有铁氧化物的晶相生成; Fe<sup>3+</sup> 的掺杂可以实现 TiO<sub>2</sub> 由锐钛矿 (anatase) 结构向金红石 (rutile) 结构的低温转化, 随着 Fe<sup>3+</sup> 掺杂量的增大, 对光的吸收发生红移, 吸收强度增大. 掺杂适量的 Fe<sup>3+</sup> 可以使 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒的光催化活性得以提高.

**关键词** Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub>, 纳米复合微粒, 溶胶-凝胶法, 表征

## Synthesis and Characterization of Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles

SU, Bi-Tao<sup>a, b</sup> ZHANG, Zhang<sup>a</sup> ZHENG, Jian<sup>a</sup> SU, Zhi-Xing<sup>\*, b</sup>

(<sup>a</sup> College of Chemistry and Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

(<sup>b</sup> College of Chemistry and Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

**Abstract** TiO<sub>2</sub> nanoparticles, with different amounts of Fe<sup>3+</sup>-doped, were synthesized using an acid-catalyzed sol-gel method and characterized by XRD, TEM, and UV-vis techniques. The results show that the absorption of Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles were largely red-shifted and the absorption intensities increased with increasing amounts of Fe<sup>3+</sup>. The transition temperature of TiO<sub>2</sub> from anatase to rutile was lowered and the crystal phase of ferric oxide was not observed and the activities of TiO<sub>2</sub> nanophotocatalysts were enhanced due to the addition of Fe<sup>3+</sup> into TiO<sub>2</sub>.

**Key words** Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub>, complex nanoparticles, sol-gel method, characterization

自从 1972 年日本学者 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup>在 *n*-型半导体 TiO<sub>2</sub> 单晶电极上发现水的电催化分解制氢以来, 多相光催化技术引起了科技工作者的极大关注. 目前, 在多相光催化反应所应用的半导体催化剂中, TiO<sub>2</sub> 以其无毒、催化活性高、稳定性好以及抗氧化能力强等优点而备受青睐. 半导体纳米粉体由于量子尺寸效应、界面效应等, 使其具有不同于体相材料、原子、分子以及传统的晶体和非晶体的独特性质, 近些年来倍受国内外科学家的关注<sup>[2,3]</sup>. 然而, TiO<sub>2</sub> 是一种宽带隙的半导体 ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ), 只能用紫外光来激发. 如果将其制成纳米材料, 由于量子

尺寸效应, 其光催化活性的确得到了提高<sup>[4,5]</sup>, 但对光的吸收却发生了紫移, 即对光能尤其太阳能的利用率进一步降低. 为此人们使用多种手段进行改性, 其中包括贵金属修饰<sup>[6,7]</sup>、半导体复合<sup>[8,9]</sup>、染料敏化<sup>[10]</sup>、聚合物<sup>[11,12]</sup>、过渡金属离子掺杂<sup>[13a,13b]</sup>等. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一种窄带隙的半导体 ( $E_g = 2.2 \text{ eV}$ ), 在可见区具有很强的吸收. 本研究室利用酸催化的溶胶-凝胶法成功地合成了纳米 Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 复合微粒, 用 XRD, TEM, UV-vis 等技术对其进行了表征, 利用环己烷的光催化氧化研究了其光催化性能.

\* E-mail: sulxht@yahoo.com.cn

Received April 3, 2002; revised July 15, 2002; accepted August 30, 2002.

甘肃省自然科学基金 (No. 001-18)、西北师范大学中青年基金 (Nos. 2000-09, 2001-06, 2001-08) 资助项目.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯、无水乙醇、硝酸铁、环己烷、乙腈均为分析纯,水为去离子水。

D/max-3C型X射线衍射仪(Rigaku公司),JEM-100SX型电子透射电镜(日本电子公司),UV-754紫外可见吸收光谱仪(Shimadzu公司),GC-16A型气相色谱仪(Shimadzu公司),色谱柱:PEG-20M。

### 1.2 纳米Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub>复合微粒的合成

#### 1.2.1 凝胶的制备

将50 mL Ti(OBu)<sub>4</sub>在搅拌条件下缓慢滴加到200 mL无水乙醇中,形成透明溶液(A);另将一定量的Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O溶于由30 mL无水乙醇和40 mL水组成的溶液(含有0.50 mL的5.0 mol/L HNO<sub>3</sub>)中,形成透明溶液(B)。将B溶液和A溶液在剧烈搅拌下混合,便可形成透明溶胶,将该溶胶在母液中放置数日即可得到其凝胶。改变B溶液中水量(总量保持不变)和HNO<sub>3</sub>的加入量,以研究水解剂中水量与酸度对溶胶及凝胶形成的影响;在一定的水量、酸度条件下,改变B溶液中Fe<sup>3+</sup>的浓度,可以制得一系列不同Fe<sup>3+</sup>掺杂量的溶胶。用临界态的CO<sub>2</sub>进行干燥,便可得Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub>纳米粒子的前驱物——凝胶。

#### 1.2.2 纳米Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub>复合微粒的制备

将上述所得的前驱物在500 °C下处理2 h,便可得Fe<sup>3+</sup>掺杂的TiO<sub>2</sub>纳米粒子。

### 1.3 纳米Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub>复合微粒的光催化特性

用环己烷的光催化氧化表征纳米Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub>复合光催化剂的活性。光催化反应在自制的、有效体积为50 mL的石英反应器中进行,光源为250 W高压汞灯,光程7 cm。将30 mg的催化剂加到40 mL含有微量水的V(环己烷)/V(乙腈)=1/1溶液中,用O<sub>2</sub>吹扫0.5 h后充入足够的O<sub>2</sub>,在室温条件下,光照8 h后,进行离心分离。用气相色谱进行产物分析。结果发现反应产物为环己醇和环己酮。用环己醇在产物中所占摩尔分数来表示催化剂的选择性。

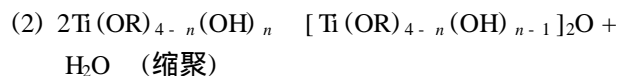
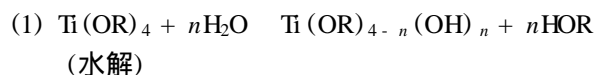
## 2 结果及讨论

### 2.1 水解条件对纳米粒子前驱物——凝胶形成的影响

研究结果表明:对于一定组成的体系,胶凝时间随水解条件(水量、酸度等)而变。在酸度一定的条件

下,Ti(OBu)<sub>4</sub>水解速度随水量的增加而加快,即胶凝时间随水量的增加而缩短;水量一定,胶凝时间随酸度的增加而增长<sup>[14]</sup>。

一般认为Ti(OR)<sub>4</sub>的水解过程分水解和缩聚两步进行:



在酸度一定的情况下,随着体系中水/乙醇比的增大,水解速度加快,生成的溶胶浓度增大,由于布朗运动,胶粒相互碰撞而聚结的几率增大,胶凝时间缩短。当酸度加大,胶粒表面双电层中[OH<sup>-</sup>]减小,双电层变薄,胶粒表面所荷电量减小,排斥能减小,使胶体凝聚加快;与此同时,由于酸的负催化作用,降低了Ti(OBu)<sub>4</sub>的水解速度,使生成的胶粒浓度减小而不易胶凝。结果表明:在所研究的酸度范围内(pH=2.5~6.5),酸的负催化作用对胶凝的影响大于胶粒表面双电层结构的变化对胶凝的影响。所以水量和酸度对最终形成的纳米粒子的尺寸均有影响。本文中不同Fe<sup>3+</sup>含量的TiO<sub>2</sub>纳米复合微粒的前驱物——凝胶是在混合体系中pH=4.5(以HNO<sub>3</sub>的加入量计算)和[H<sub>2</sub>O]/[Ti<sup>4+</sup>]=4的条件下制得的。

### 2.2 TEM 结果

图1a, b分别给出了Fe<sup>3+</sup>掺杂量x<sub>B</sub>为0.0005和0.0500的TiO<sub>2</sub>纳米复合粒子的TEM图片。样品被分散在无水乙醇中。由TEM可以发现,低掺杂量的复合微粒粒径小(约10 nm),分布比较均匀;在高掺杂量下,微粒发生团聚,随掺杂量的增大,团聚现象越严重。

### 2.3 XRD 结果

图2给出了不同Fe<sup>3+</sup>掺杂量x<sub>B</sub>在0.0005~0.1000间的TiO<sub>2</sub>复合纳米粒子的XRD结果。可以看出:(1)在所有掺杂量的范围内,均未发现有铁氧化物,如Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶相的生成。(2)随着掺杂量的增大,所有衍射峰均发生了宽化,强度变弱。(3)在低掺杂量(小于0.01)时,复合纳米粒子中的主体TiO<sub>2</sub>为锐钛矿结构,随着Fe<sup>3+</sup>掺杂量的进一步增大(大于0.01),部分TiO<sub>2</sub>由锐钛矿结构变为金红石,且Fe<sup>3+</sup>掺杂量越高金红石含量越多。

从样品的XRD未检出铁氧化物的晶相说明:其氧化物可能为非晶态,但由于其含量较少,未能观察

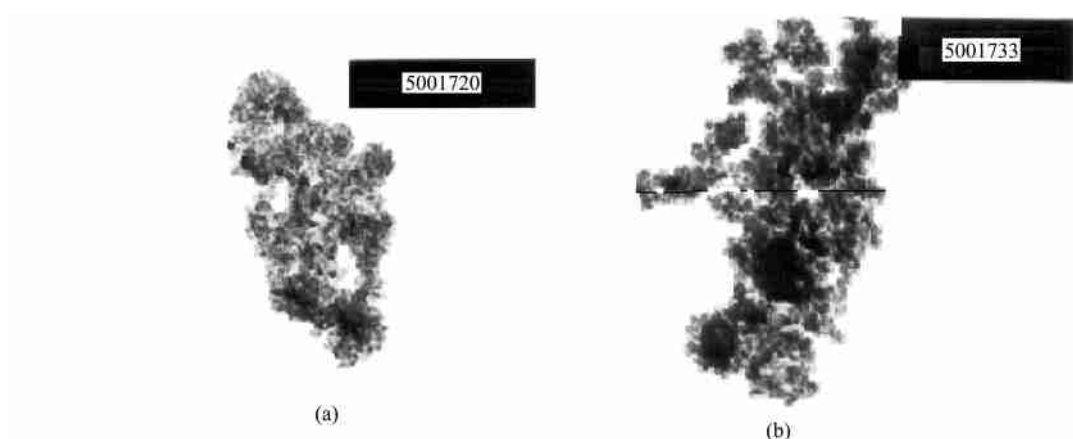


图1  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  纳米复合粒子的 TEM

Figure 1 TEM images of  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  nanoparticles

Amounts of  $\text{Fe}^{3+}$ -doped: (a) 0.0005; (b) 0.0500

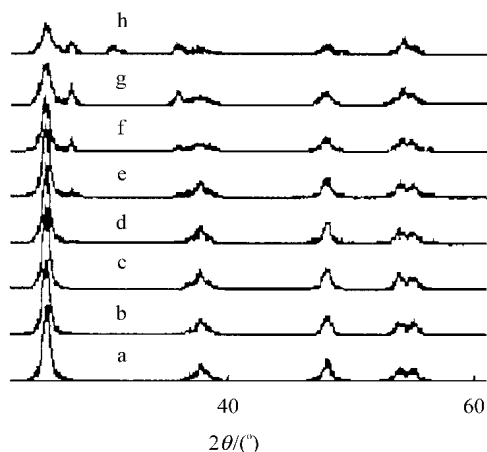


图2 不同  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂量的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的 XRDs

Figure 2 XRD patterns of  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  nanoparticles with different amounts of  $\text{Fe}^{3+}$ -doped

a—0.0005; b—0.0010; c—0.0020; d—0.0050; e—0.0100; f—0.0200; g—0.0500; h—0.1000

出其非晶态馒头峰的明显存在;也有可能是  $\text{Fe}^{3+}$  均匀地分散在  $\text{TiO}_2$  晶格中,与之形成了固溶体.由于在六配位的情况下,  $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的离子半径分别为<sup>[15]</sup>: 74.5 和 69.0 pm,即它们具有较为相似的离子半径,在凝聚状态下,彼此是可以占据相应的晶格位置,从而形成固溶体.

一般而言,影响衍射峰半峰宽的因素有:晶粒的尺寸和晶格的完美程度.由 TEM 可知,该复合微粒均为纳米粒子,且随着掺杂量的增大有团聚现象出现.因此,晶格的完美程度就可能是影响衍射峰宽化的主要因素.就掺杂离子取代主体金属离子的情况而言,若掺杂离子所带电荷不同且低于主体金属离子的价态,掺杂离子在占据主体的部分晶格时,为了

保持整体的电中性,自然会出现氧空位.虽然,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Ti}^{4+}$  的离子半径相近,在低掺杂量的情况下,对主体晶格不会产生太大的影响,但当掺杂量大到一定程度时,对主体晶格也会产生一定影响,使之发生畸变.  $\text{TiO}_2$  具有两种稳定构型:锐钛矿(anatase)和金红石(rutile).二者虽同属四方晶系,但二者的 Ti, O 原子的空间位置不同,在 rutile 中, Ti, O 的排列比 anatase 中的整齐、紧密,因此  $\text{Fe}^{3+}$  可能会对 rutile 的结构产生比较大的影响.因此小的尺寸、晶格缺陷和畸变,就造成了衍射峰不同程度的宽化.

对于纳米微粒而言,由于体积效应其溶解度恒大于体相材料熔点、相转化温度则恒低于块体材料的<sup>[5]</sup>.该实验结果表明:  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  纳米复合微粒的相转化温度低于  $\text{TiO}_2$  纳米微粒相转化温度.这说明相转化温度不仅与微粒的尺寸有关,掺杂物种及掺杂量也是影响相转化温度的因素.另外,随着  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂量的增大,会使更多 anatase 结构的  $\text{TiO}_2$  转化为 rutile 结构.可以预言:某些掺杂物种,当达到一定的掺杂量时会使主体的相结构实现低温转化.

## 2.4 UV-vis 光谱

从  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  复合微粒的紫外可见光谱(图 3)可以发现:随着  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂量的增大,该纳米复合微粒的起始吸收带边发生了明显地红移,并进入可见光区;同时对光的吸收强度也随  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂量的增大而增加.

## 2.5 光催化性能

表 1 给出了在不同  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂量的纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂上环己烷的氧化结果.在 8 h 的反应时间内,环己烷被氧化成环己醇和环己酮.可以看出,  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  复合纳米微粒的光催化活性较纯  $\text{TiO}_2$  纳米微粒的

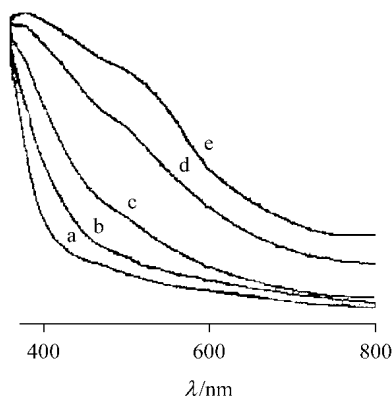


图3 不同 Fe<sup>3+</sup> 掺杂量的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 UV-vis 光谱

**Figure 3** UV-vis spectra of Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles with different amounts of Fe<sup>3+</sup>-doped

a—0.0020; b—0.0050; c—0.0200; d—0.0500; e—0.1000

高<sup>[5]</sup>,且其光催化活性随 Fe<sup>3+</sup> 的掺杂量的增加而增高,当掺杂量在 0.0500 左右时达到 Fe<sup>3+</sup> 掺杂的最佳活性,而后再随 Fe<sup>3+</sup> 的掺杂量继续增加而降低,对产物环己醇有较高的选择性(大于 0.85)。

表1 Fe<sup>3+</sup> 掺杂量对 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的光催化活性的影响

**Table 1** The effect of amount of Fe<sup>3+</sup>-doped on the activities of TiO<sub>2</sub> nano-photocatalysts

掺杂量 $\times 10^3$	产物/ mmol		总产率	选择性
	环己醇	环己酮		
0.0005	24.3	3.0	14.8	0.89
0.0010	30.5	4.1	18.7	0.88
0.0020	36.6	4.9	22.4	0.88
0.0050	42.8	6.2	26.5	0.87
0.0100	50.6	6.4	30.8	0.89
0.0200	59.3	6.8	35.7	0.90
0.0500	79.4	9.8	48.2	0.89
0.1000	56.2	5.7	33.5	0.91

众所周知,饱和烷烃中的 C—H 键是难于活化的.该实验结果表明:环己烷可以在温和的实验条件下进行反应.对于半导体催化剂而言,当其尺寸进入纳米级时,其导带和价带就由原来的连续能级变为分立能级,禁带宽度也相应变宽,即产生量子尺寸效应.禁带宽度的增大使半导体催化剂的价带和导带分别具有更强的氧化、还原能力,加上由于小的尺寸所引起的一系列效应而可能使其光催化活性得到明显提高.因此,对于半导体光催化剂如果将其制成纳米催化剂,它将可能使在常规条件下难于或者不能在其上发生的反应得以实现。

在本实验中,掺 Fe<sup>3+</sup> 的 TiO<sub>2</sub> 纳米光催化剂比纯 TiO<sub>2</sub> 纳米光催化剂的活性高.实验结果表明:在相同温度下处理所得的纯 TiO<sub>2</sub> 和掺 Fe<sup>3+</sup> 的 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒的尺寸相近<sup>[5]</sup>,因此,尺寸在此不是影响活性变化的主要因素.由 UV-vis 谱可以发现,掺 Fe<sup>3+</sup> 样品的光吸收带发生了较大幅度的红移,同时吸收光强度随掺杂量的增加也明显增大.光催化性能与吸光性能直接有关,但该实验结果表明:二者并非线性关系;Mo 等<sup>[16]</sup>通过理论计算发现 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 的能级靠近 TiO<sub>2</sub> 导带,因而 Fe<sup>3+</sup> 可成为电子的浅势捕获阱,捕获的载流子又容易释放出来;文献<sup>[13]</sup>关于铁的 ESR 谱结果表明,掺铁对于催化活性的促进作用似乎应该归于铁离子在这里起到的不可逆空穴捕获势阱的作用.根据固态化学原理,本文作者认为:Fe<sup>3+</sup> 的掺入形成了如前所述的氧空位-点缺陷时,在空位处并非呈电中性,而呈正电性,因此,当这些空位-点缺陷处于表面时它既是表面的吸附活性位,又是光生电子的捕获中心;当它处于内部时,它可以使光生电荷分离.因此,这种空位的形成对催化剂的活性起促进作用.然而,从光催化结果发现:当 Fe<sup>3+</sup> 掺入量增加到某一定值后,TiO<sub>2</sub> 的光催化活性反随 Fe<sup>3+</sup> 掺入量的继续增大而降低.已有大量的实验结果表明:具有 anatase 结构的 TiO<sub>2</sub> 的催化活性要高于 rutile 结构的<sup>[5,14,17]</sup>.由于 Fe<sup>3+</sup> 的掺入使部分 TiO<sub>2</sub> 发生了由 anatase 结构到 rutile 结构的转变.另外,从样品的衍射峰随着 Fe<sup>3+</sup> 掺入量的增加而进一步宽化说明:TiO<sub>2</sub> 的结构畸变随着 Fe<sup>3+</sup> 掺入量的增加愈加严重.因此认为:催化活性与晶体结构的缺陷可能有一定的关系.当 Fe<sup>3+</sup> 是均匀分散在 TiO<sub>2</sub> 晶格中时,由于 Fe<sup>3+</sup> 的存在而产生的点缺陷的浓度会随 Fe<sup>3+</sup> 的量的增加而增大,当增大到一定值时,点缺陷会变为其它形式的缺陷.由此可以推测:晶体缺陷中的点缺陷可能才是催化剂活性得以提高的主要因素。

一般情况下,由环己烷 环己醇 环己酮的反应,主产物为环己酮.该光催化的实验结果表明:Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 纳米复合催化剂对由环己烷 环己醇的氧化具有很高的选择性,而对环己醇的进一步氧化几乎呈惰性.这可能与该微粒的结构缺陷-氧空位、特殊的表面、孔道结构等因素有关。

## References

- 1 Fujishima, A.; Honda, H. *Nature* **1972**, 238, 37.
- 2 Matsushita, S.; Miwa, T.; Fujishima, A. *Chem. Lett.* **1997**, 309, 925.

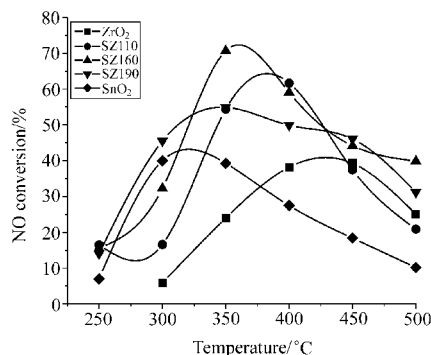
- 3 Cao, L.-X.; Huang, A.-M. *J. Catal.* **1999**, 188, 48.
- 4 Hisashi, H.; Toyotoshi, U. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 106, 229.
- 5 Su, B.-T.; He, Y.-F.; Li, X.-Y.; Lin, E.-H.; Li, Q.-L. *Indian J. Chem.* **1997**, 36A, 785.
- 6 Ohno, T.; Saito, S.; Fujiihara, K.; Matsumura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 3059.
- 7 Vorontsov, A. V.; Stoyanova, I. V.; Kozlov, D. V.; Simagina, V. I.; Savinov, E. N. *J. Catal.* **2000**, 189, 360.
- 8 Liu, P.; Zhou, T.-Y.; Lin, H.-X.; Fu, X.-Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2001**, 17(3), 265 (in Chinese).  
(刘平, 周廷云, 林华香, 傅贤智, 物理化学学报, **2001**, 17(3), 265.)
- 9 Tada, H.; Hyodo, M.; Kawahara, H. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10185.
- 10 Yuan, F.; Li, T.-K.; Shen, T.; Xu, H.-J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1995**, 11(6), 526 (in Chinese).  
(袁锋, 黎甜楷, 沈涛, 许惠君, 物理化学学报, **1995**, 11(6), 526.)
- 11 Liu, S.-Q.; Yu, H.-Z.; Huang, H.; Xiong, Y.-Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, 23(1), 161 (in Chinese).  
(刘少琼, 于黄中, 黄河, 熊予莹, 高等学校化学学报, **2002**, 23(1), 161.)
- 12 Liu, M.-S.; Yang, M.-Z.; Hao, Y.-Z.; Cai, S.-M.; Li, Y.-F. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59(3), 377 (in Chinese).  
(刘闽生, 杨迈之, 郝彦忠, 蔡生民, 李永舫, 化学学报, **2001**, 59(3), 377.)
- 13 (a) Gratzel, M.; Russel, F. H. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2566.  
(b) Tsodikov, M. V.; Bukhtenko, O. V.; Ellert, O. G.; Shcherbakov, V. M.; Kochubey, D. I. *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 1087.
- 14 Su, B.-T.; Sun, L.-P.; Sun, Q.-Z.; He, Y.-F.; Liu, X.-H.; Ma, J.-T.; Meng, Y.-M.; Su, Z.-X. *J. Lanzhou Univ.* **2000**, 36(6), 75 (in Chinese).  
(苏碧桃, 孙丽萍, 孙巧珍, 何玉凤, 刘秀辉, 马建泰, 孟益民, 苏致兴, 兰州大学学报, **2000**, 36(4), 75.)
- 15 Liu, C.; Bao, N.-Z.; Yang, Z.-H.; Lu, X.-H. *J. Catal.* **2001**, 22(2), 215 (in Chinese).  
(刘畅, 暴宁钟, 杨祝红, 陆小华, 催化学报, **2001**, 22(2), 215.)
- 16 Mo, S.-D.; Lin, L.-B.; Lin, D.-L. *J. Phys. Chem.* **1994**, 55, 1309.
- 17 Loddo, V.; Marci, G.; Martin, C.; Palmisano, L.; Rives, V.; Sclafani, A. *Appl. Catal. B* **1999**, 20, 29.

(A0204036 SHEN, H.; FAN, Y. Y.)

### Catalytic Performance of Novel $\text{Sn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ Solid Solution Catalysts for NO Selective Reduction by Propene under Lean burn Conditions

WEI, Ji-Ying; ZHU, Yue-Xiang; XIE, You-Chang

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(11), 1929

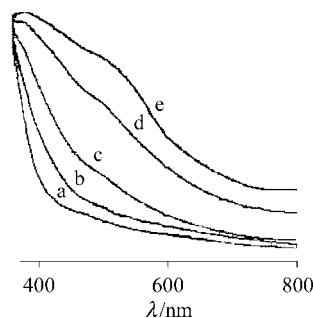


A series of  $\text{Sn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  solid solution catalysts was prepared by co-current coprecipitation method using ammonia solution as precipitation agent and calcined at 500 for 4 h in air. Their catalytic performance for NO selective reduction by propene under lean burn conditions was investigated.

### Synthesis and Characterization of $\text{Fe}^{3+}$ -doped $\text{TiO}_2$ Nanoparticles

SU, Bi-Tao; ZHANG, Zhang; ZHENG, Jian; SU, Zhi-Xing

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(11), 1936

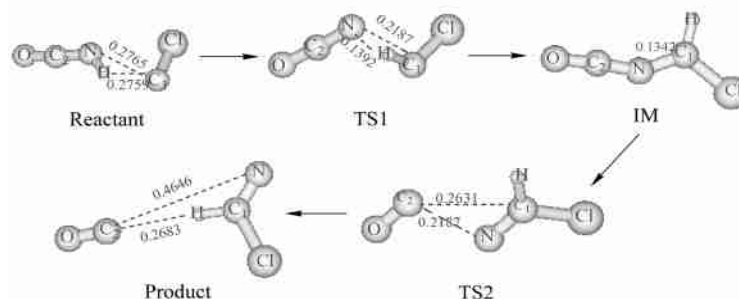


The absorption band edges of  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  complex nanoparticles, prepared using acid catalyzed sol-gel method, were largely red-shifted and their intensities increased with increasing amounts of  $\text{Fe}^{3+}$ -doped. The photocatalytic activities of  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  nanoparticles were affected by the absorbing width and intensity and they were not linear.

### Density Functional Theory Study on the Mechanism for the Reaction of HNCO with CX (X = F, Cl, Br) Radical

LIU, Peng-Jun; PAN, Xi-Mei; ZHAO, Min; SUN, Hao; SU, Zhong-Min; WANG, Rong-Shun

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(11), 1941

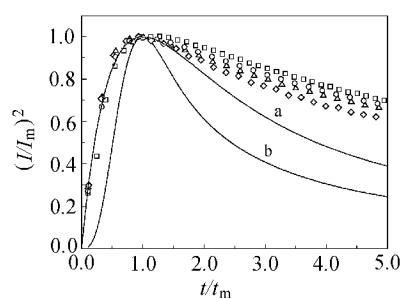


The reaction mechanisms of HNCO with CX (X = F, Cl, Br) have been investigated using density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31 +  $G^*$  level. The results show that the hydrogen transfer between molecules is the first step in the case of HNCO with CX reactions. Then the N atom approaches the C (1) atom forming the N—C (1) bond and the stable intermediate (IM) is obtained. After that the N atom transfers to C(1) producing TS2. The TS2 decomposes into product finally.

### Effect of Chloride Ion on Electrocrystallization of Copper on Glass Carbon Electrode

GU, Min; YANG, Fang-Zu; HUANG, Ling; YAO, Shi-Bing; ZHOU, Shao-Min

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(11), 1946



The effect of chloride ion on the electrocrystallization of copper on glass carbon has been studied. It is found that chloride ion does not change the nucleation mechanism of copper. Instantaneous nucleation takes place for the solutions either with or without chloride ions. But chloride ion increases the nucleation rate and the density of nuclei at the surface, resulting in a smooth and brightness copper deposits.