

## La 掺杂 TiO<sub>2</sub> 膜的制备及其对甲苯的去除性能

孙 剑, 刘守新

(东北林业大学 生物质材料教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

**摘 要:** 以钛酸四丁酯和硝酸镧为原料, 采用溶胶-凝胶法, 制备出 La 掺杂 TiO<sub>2</sub> 膜. 采用 X 射线光电子能谱(XPS)、傅立叶红外(FTIR)、X 射线衍射(XRD)、低温氮物理吸附、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见漫反射光谱(DRS)对光催化剂的晶相结构、光谱特征和表面结构进行表征. 以气相甲苯为模型物, 在自制光催化反应器中考察了催化剂在可见光下对气相有机污染物的去除性能. 结果表明, La 掺杂可诱发催化剂的可见光催化活性, 500℃热处理的 2.8%mol La 掺杂 TiO<sub>2</sub> 膜在 60min 内即可完全去除 6110.18mg/m<sup>3</sup> 的气相甲苯; 掺入的 La 主要以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在, 同时有一部分形成 Ti-O-La 键; La 掺杂可抑制 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿相向金红石相转变、提高相转变温度、减小晶粒尺寸及增大催化剂比表面积; La/TiO<sub>2</sub> 薄膜表面光滑、致密, La 的引入能有效抑制 TiO<sub>2</sub> 膜气孔的产生; La 掺杂可提高 TiO<sub>2</sub> 在可见光区的吸收, 使催化剂吸收边向长波移动; La 的 *f* 轨道的电子跃迁和 TiO<sub>2</sub> 晶格扭曲是催化剂可见光活性提高的重要原因.

**关 键 词:** 可见光; La 掺杂; TiO<sub>2</sub>; 薄膜; 甲苯  
**中图分类号:** TM23 **文献标识码:** A

## Preparation of Lanthanum-doped TiO<sub>2</sub> Film and Its Application for Gaseous Toluene Removal

SUN Jian, LIU Shou-Xin

(Key Laboratory of Biological Materials of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**Abstract:** Visible light response lanthanum-doped TiO<sub>2</sub> film was prepared by Sol-Gel method using Ti(Obu)<sub>4</sub> and La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O as raw materials. XPS, FTIR, XRD, N<sub>2</sub>(77K) adsorption, SEM and DRS were used for catalyst characterization. Gaseous toluene removal was used for photocatalytic activity test. The results show that La dopant can induce visible light activity. The sample of 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-500 exhibits the highest activity, which can remove toluene of initial concentration 6110.18mg/m<sup>3</sup> completely within 60min. La<sup>3+</sup> disperses onto TiO<sub>2</sub> as the form of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and partly as the form of Ti-O-La bond. La dopant can inhibit phase transformation, enhance phase transformation temperature and is also beneficial to gain smaller particle size and large surface area of TiO<sub>2</sub>. Compared with pure TiO<sub>2</sub> film, La dopant can also inhibit the generation of air-pores and the surface of La/TiO<sub>2</sub> film is more dense and smooth. Electrons transfer of *f* level of La and the distortion of TiO<sub>2</sub> lattice is the main reason for the enhancement of visible-light activity.

**Key words:** visible light; La doped; TiO<sub>2</sub>; film; toluene

由挥发性有机物 VOCs(volatile organic compounds)造成的室内空气污染已引起人们广泛关注<sup>[1]</sup>. TiO<sub>2</sub> 多相光催化在室内 VOCs 污染深度净化领域有

良好应用前景<sup>[2-3]</sup>, 但 TiO<sub>2</sub> 的可见光响应以及固载化后光催化剂活性不高等问题一直未得到有效解决. TiO<sub>2</sub> 的带隙较宽(3.2eV), 只能在紫外区得到响应( $\lambda <$

收稿日期: 2009-12-21; 收到修改稿日期: 2010-04-06

基金项目: 黑龙江省杰出青年基金(JC200801); 国家自然科学基金(30771692); 黑龙江省科技攻关项目(GB06B501-3) Funds for Distinguished Young Scientists of Heilongjiang Province (JC200801); National Nature Science Foundation of China (30771692); Key Project of Science and Technology of Heilongjiang Province(GB06B501-3)

作者简介: 孙 剑(1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: sunjianhaojianru@163.com

通讯联系人: 刘守新, 教授. E-mail: liushouxin@126.com

387 nm), 太阳光利用效率较低; 另外粉体 TiO<sub>2</sub> 回收困难. 因此, 制备高活性、可见光响应固载化 TiO<sub>2</sub> 催化剂尤为重要. 截至目前为止, 为实现 TiO<sub>2</sub> 的可见光响应所采用的主要方法包括: 非金属(N、C、S、N-F 等)、贵金属及过渡金属掺杂<sup>[4-9]</sup>, 其中非金属 N 掺杂是实现 TiO<sub>2</sub> 可见光敏化最多的掺杂方式. 然而, N 等非金属掺杂是通过在 TiO<sub>2</sub> 的价带和导带间产生新的能级来提高可见光响应, 这会导致 TiO<sub>2</sub> 的量子效率降低<sup>[10]</sup>.

有研究表明, 掺杂稀土元素能有效抑制 TiO<sub>2</sub> 空穴电子对复合, 提高光催化剂活性<sup>[11-16]</sup>. 且稀土金属由于其独特的 4f 轨道结构, 能和有机污染物的 Lewis 酸根形成配合物, 从而可使更多的有机污染物吸附在催化剂表面<sup>[17-18]</sup>, 增加光催化效率<sup>[19-21]</sup>. 另外稀土金属氧化物的 f-f 电子跃迁能够产生线性吸收光谱导致吸收可见光<sup>[22-24]</sup>, 从而扩展 TiO<sub>2</sub> 催化剂的光谱响应范围.

本工作以钛酸四丁酯为原料, 采用溶胶-凝胶法制备了稀土 La 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂薄膜. 考察了 La/TiO<sub>2</sub> 在可见光下对气相甲苯的去除性能, 采用 XPS、FTIR、XRD、DRS、SEM 及低温氮物理吸附对催化剂进行表征, 并讨论了 La 的作用机理.

## 1 实验部分

### 1.1 光催化剂的制备

以钛酸四丁酯为钛源, 硝酸镧为掺杂前驱体, 通过溶胶-凝胶法合成 La 掺杂 TiO<sub>2</sub>. 在恒温水浴和强力搅拌下, 在 70 mL 乙醇中加入 35 mL 的钛酸四丁酯, 再加入 23 mL 的冰醋酸, 并搅拌 30min 得到 A 液. 将一定量的硝酸镧(控制 La 对 Ti 的摩尔比分别为 1.2mol%, 2mol%, 2.8mol%, 3.6mol%, 5mol%) 溶于装有 35mL 乙醇和 32.4mL 的蒸馏水的烧杯中, 并用 HCl(催化剂)调节 pH 为 2~3, 得到 B 液. 将 B 液缓慢滴加到 A 液中, 并充分搅拌, 滴加完毕后再搅拌 1h 得 La/TiO<sub>2</sub> 溶胶. 将玻璃片(10cm×3cm×1mm)超声处理 30min 后, 用蒸馏水和乙醇各洗三遍. 将玻璃片浸在溶胶中, 采用浸渍提拉法以 5cm/min 进行提拉, 实验中所有复合膜催化剂均只镀膜 1 次, 将所制得的薄膜 80℃真空干燥 2h, 再移入管式石英反应器中, 以 10℃/min 的速度升至 400、500、600、700、800℃恒温煅烧 2h, 制得催化剂标记为 *m*-La/TiO<sub>2</sub>-*n* 光催化剂. 其中 *m* 为 La 和 Ti 的百分摩尔比, *n* 为热处理温度. 空白对照试样 TiO<sub>2</sub> 在相同条件下不加硝酸镧制得.

### 1.2 催化剂表征

利用美国物理电子公司生产的 PHI5700 型光电子能谱仪测试催化剂的表面组成、化学态及元素含量, X 射线源采用 AlK $\alpha$  ( $h\nu=1486.6\text{eV}$ ) 射线, 采用污染碳 C<sub>1s</sub> ( $E_a=284.6\text{eV}$ ) 作能量校正. 利用紫外-可见漫反射光谱(DRS)分析催化剂粉末的能带结构以及对光的吸收性能, DRS 的测试在装有积分球的 TU-1901 型紫外-可见分光光度计上进行, 以 BaSO<sub>4</sub>(分析纯)做参比. 利用日本理学 D/max-r B 型 X 射线衍射仪分析催化剂晶型结构, 并根据 Scherrer 公式计算晶粒平均尺寸. 测定条件为室温 CuK $\alpha$  射线, 管电压 45 kV, 管电流 40mA. 利用 QUATA200 扫描电镜观察粒子形貌与大小. 利用 ST-2000 比表面孔径测定仪测定催化剂比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ ), 测定条件为液氮温度(77K)下 N<sub>2</sub> 吸附, 以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作参比.

### 1.3 甲苯的去除性能测试

在自行设计的静态反应装置( $d=60\text{mm}$ ,  $H=300\text{mm}$ ,  $V=690\text{mL}$ )中进行<sup>[25]</sup>. 整个反应器由石英材料制成, 反应器外置 350 W 球型氙灯(主波长 500 nm)作为可见光光源. 反应器置于恒温水槽中使反应温度维持在 70℃, 以使加入的液态甲苯完全气化. 整个反应装置置于暗箱中, 避免其它光干扰. 反应器接口均为磨口且涂有高真空硅酯. 反应开始前, 将反应器内废气吹出后封闭, 反应器顶部两个端口接微型真空循环泵(流量为 0.1L/min), 使气体在反应系统内循环分布均匀. 将 1 块负载了催化剂的玻璃片平铺在反应器底部. 在避光条件下, 以微量进样器由进样口注入纯甲苯 5 $\mu\text{L}$ , 开启循环泵, 待 40min 甲苯完全挥发并达吸附平衡后, 开启氙灯, 每隔一定时间取样, 以 7890 II 气相色谱仪检测甲苯浓度变化. 气相色谱条件: 采用毛细管柱 AT.FFAP (30m×0.32mm×0.33 $\mu\text{m}$ ), FID 检测器, 检测器温度 150℃, 柱温 110℃, 进样温度 130℃.

## 2 结果和讨论

### 2.1 甲苯的去除性能测试结果

图 1 分别为不同煅烧温度掺杂量为 2.8mol% (a) 和 500℃煅烧不同掺杂量(b)的 La/TiO<sub>2</sub> 对甲苯的降解曲线. 500℃煅烧制备的催化剂具有最高光催化活性. 不同 La 掺杂量的 La/TiO<sub>2</sub> 活性较 TiO<sub>2</sub> 均有提高, 掺杂量为 2.8mol% 时活性达到最大值, 在 60min 内对甲苯的降解率为 100%, 且催化剂表面未出现因失活而导致的颜色变化情况, 继续增加掺杂量, 催

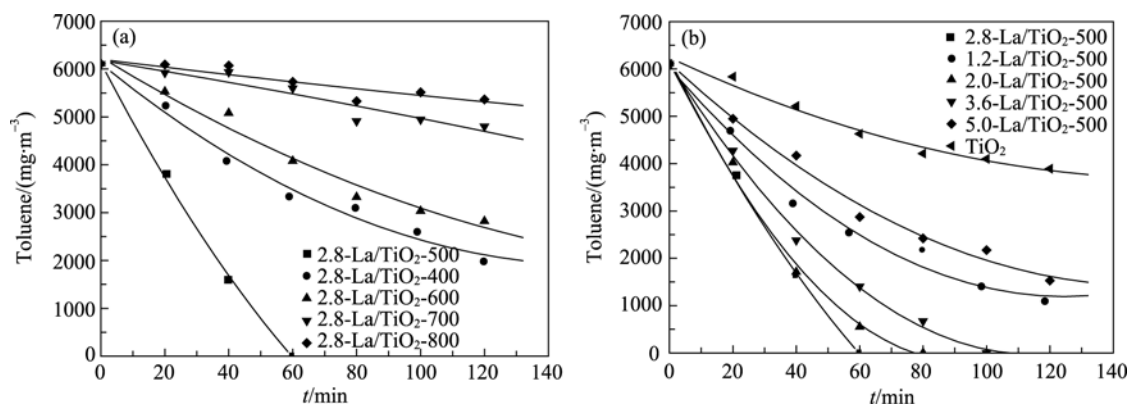


图 1 不同煅烧温度(a)和不同掺杂量(b)制得的  $m\text{-La/TiO}_2\text{-}n$  光催化剂对甲苯的降解曲线

Fig. 1 Photocatalytic degradation curves of toluene on  $m\text{-La/TiO}_2\text{-}n$  catalysts calcined at different temperatures (a) and added with various La contents (b)

化剂的活性降低. 这可能是由于过多的掺杂稀土覆盖了  $\text{TiO}_2$  的表面活性位、降低了催化剂的比表面积所致. 对照实验表明,  $\text{TiO}_2$  在 80min 后对甲苯基本就没有降解能力, 同时薄膜颜色由白色变成黄色, 将反应后的表面变黄的  $\text{TiO}_2$  薄膜进行回收试验, 继续对甲苯进行降解, 结果表明  $\text{TiO}_2$  基本没有活性.

## 2.2 XPS 分析

图 2(a) 是  $\text{TiO}_2\text{-500}$  和  $2.8\text{-La/TiO}_2\text{-500}$  催化剂的 XPS 图谱.  $\text{La/TiO}_2$  中除了在  $\text{TiO}_2$  中所存在 Ti、O 两种元素外, 还含有少量的 La 元素. 其中  $\text{C1s}$  为有机

碳污染峰. 结合图 2(b)  $\text{Ti2p}$  的高分辨率图谱,  $\text{Ti2p}$  在 458.27 和 463.88eV 处出现两个特征峰, 同时并未出现肩峰, 表明 Ti 主要以  $\text{Ti}^{4+}$  形式存在<sup>[26]</sup>. 从图 2(c) 可知, 529.62eV 峰对应于  $\text{TiO}_2$  晶格氧  $\text{O}^{2-}$ , 记作  $\text{O1s}(1)$ ; 结合能稍高点的 531.18eV 峰对应于  $\text{TiO}_2$  的吸附氧, 记作  $\text{O1s}(2)$ .  $\text{TiO}_2$  吸附氧的产生是因为  $\text{TiO}_2$  中的氧空缺非常活泼, 极易与其它原子和官能团结合形成氢氧化物<sup>[27]</sup>. 还可看出, 晶格氧的键能随着煅烧温度的升高而减小, 表面吸附氧的键能随着煅烧温度的升高而增大, 具体解析结果见表 1.

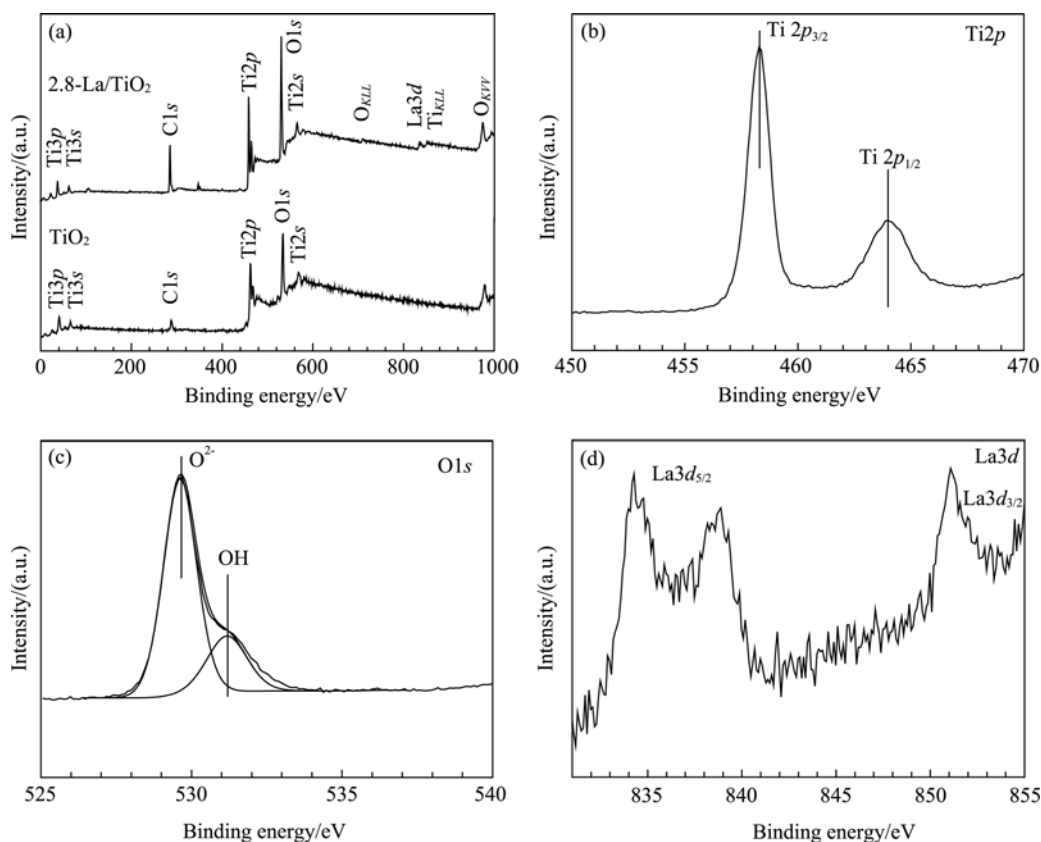


图 2  $2.8\text{-La/TiO}_2\text{-500}$  的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of  $2.8\text{-La/TiO}_2\text{-500}$   
(a) Global spectra; (b)  $\text{Ti2p}$ ; (c)  $\text{O1s}$ ; (d)  $\text{La3d}$

表 1 不同温度煅烧 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-*n* 催化剂的元素含量 XPS 测试结果  
Table 1 XPS results of 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-*n* catalysts (*n*=500, 800)

Sample	Binding energy/eV				<i>n</i> (O): <i>n</i> (Ti): <i>n</i> (La)
	La3 <i>d</i> <sub>5</sub>	O1 <i>s</i> (1)	O1 <i>s</i> (2)	Ti2 <i>p</i> <sub>3</sub>	
2.8-La/TiO <sub>2</sub> -500	834.26	529.62	531.18	458.27	100:33.1:1.8
2.8-La/TiO <sub>2</sub> -800	834.79	529.48	531.48	458.22	100:32.3:2.1

由图 2(d)可以看出, La<sup>3+</sup> 在 850eV 附近出现的特征峰, La3*d*<sub>5/2</sub> 和 La3*d*<sub>3/2</sub> 产生分裂峰, 证明掺入的 La 最终以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在<sup>[28]</sup>.

2.3 FTIR 分析

TiO<sub>2</sub>-500 和 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-500 的 FTIR 图谱如图 3 所示. 在 3400cm<sup>-1</sup> 附近的宽吸收峰为催化剂表面羟基官能团 OH-伸缩振动峰; 1600cm<sup>-1</sup> 所对应的吸收峰为催化剂表面物理吸附水的 H-O-H 的弯曲振动峰; 对于 TiO<sub>2</sub> 在 520cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰, 这是由于 Ti-O 键和 Ti-O-Ti 的伸缩振动所产生的<sup>[29]</sup>, 而对于 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-500, 吸收峰右移至 465cm<sup>-1</sup> 处, 该吸收峰则是由于形成的 Ti-O-La 键的振动所引起的<sup>[30]</sup>.

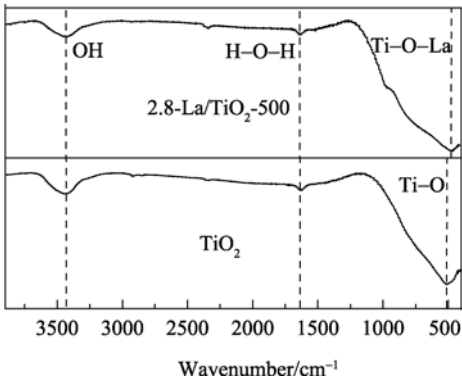


图 3 TiO<sub>2</sub>-500 和 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-500 的 FTIR 图谱  
Fig. 3 FTIR spectra of TiO<sub>2</sub>-500 and 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-500

2.4 XRD 及 BET 分析

图 4 为不同温度制得 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-*n* 和 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱. 可以看出, La 相在 XRD 图谱中没有观测到, 图谱中亦未出现因 La 掺杂而引起锐钛矿或金红石相 TiO<sub>2</sub> 特征峰移动现象, 但由表 2 的结果可以看出, La 掺杂改变了催化剂的晶格参数及平面间距, 使催化剂晶格发生弯曲. TiO<sub>2</sub> 在 600℃ 时就有金红石相产生, 至 700℃ 时已经以金红石相为主(92%); 800℃ 时已基本完全转变为金红石相(98%), 而 2.8-La/TiO<sub>2</sub> 在 700℃ 时才出现金红石相的衍射峰; 800℃ 时仍以锐钛矿相为主体(62%). 由此可见 La 掺杂对锐钛矿相向金红石相的转变有明显抑制作用, 这与尹荔松等<sup>[31]</sup>的研究结果一致. 另外, La 掺杂导致物相的衍射峰明显变宽, 这说明 La 掺杂导致催化剂的平均粒径变小, 表 2 的结果也表明了这点. 并且催化剂的平均粒径随着热处理温度的升高而增大. 由表 2 可知, La 的引入增大了催化剂的比表面积, 当热处理温度一定时, 比表面积随着掺杂量的增加而增大; 而当掺杂量大于 5mol% 时, 比表面积逐渐下降. 当掺杂量一定时, 比表面积随着温度的升高而下降.

由于 La<sup>3+</sup>(0.115nm) 粒子半径比 Ti<sup>4+</sup>(0.064nm) 大许多<sup>[32]</sup>, 所以 La 很难进入到 TiO<sub>2</sub> 的晶格中. XPS 及 FTIR 分析表明, 掺入的 La 主要以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在, 同时有一部分形成 Ti-O-La 键.

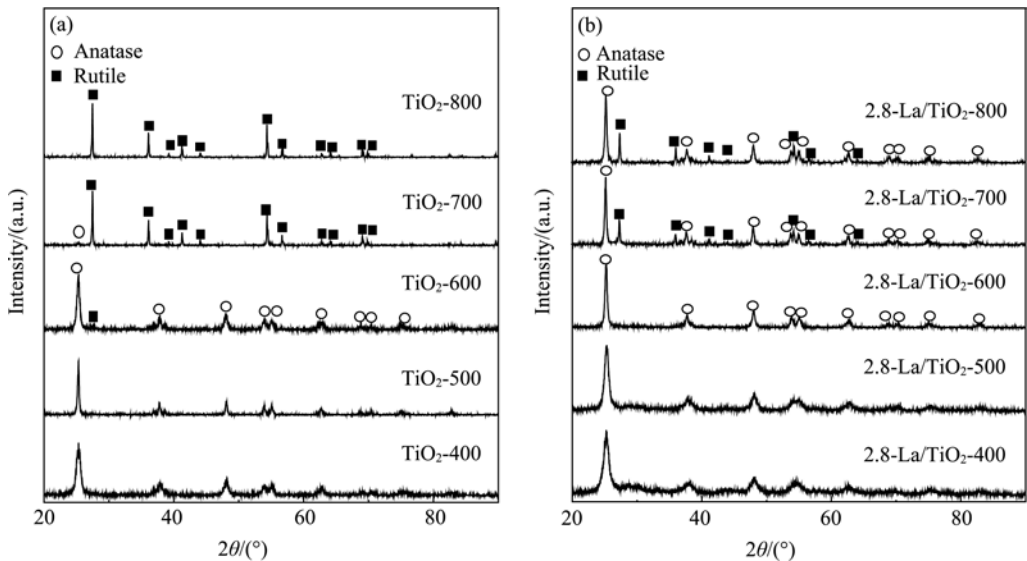


图 4 不同热处理温度 TiO<sub>2</sub> (a) 和 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-*n* (b) 的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> (a) and 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-*n* (b) calcinated at different temperatures

表 2 TiO<sub>2</sub> 和 *m*-La/TiO<sub>2</sub>-*n* 的晶型组成、晶面间距、平均粒径、晶格参数和比表面积  
Table 2 Crystal composition, crystallite size, *d*-spacing, lattice parameter and surface area of TiO<sub>2</sub>-500 and *m*-La/TiO<sub>2</sub>-*n* (A-Anatase R-Rutile)

Photocatalysts	Crystal composition	Crystallite size /nm	( <i>d</i> <sub>101</sub> / <i>d</i> <sub>110</sub> )/nm	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>S</i> <sub>BET</sub> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub> -500	A	25.8	3.52	0.3784	0.9515	16.2548
2.8-La/TiO <sub>2</sub> -400	A	8.8	3.51	0.3776	0.9486	64.0507
2.8-La/TiO <sub>2</sub> -500	A	12.1	3.52	0.3781	0.9512	50.8936
2.8-La/TiO <sub>2</sub> -600	A	13.9	3.51	0.3773	0.9486	31.7197
2.8-La/TiO <sub>2</sub> -700	A (83%) R (17%)	17.2 —	3.52 —	0.3789 —	0.9537 —	19.3124
2.8-La/TiO <sub>2</sub> -800	A (62%) R (38%)	18.3 —	3.52 —	0.3792 —	0.9544 —	12.8049
1.2-La/TiO <sub>2</sub> -500	A	16.6	3.52	0.3785	0.9512	30.2820
2.0-La/TiO <sub>2</sub> -500	A	13.7	3.51	0.3776	0.9486	48.0123
2.8-La/TiO <sub>2</sub> -500	A	12.1	3.52	0.3781	0.9512	50.8936
3.6-La/TiO <sub>2</sub> -500	A	11.2	3.51	0.3776	0.9486	55.9908
5.0-La/TiO <sub>2</sub> -500	A	13.8	3.51	0.3776	0.9486	44.2641

2.5 SEM 和 EDS 分析

TiO<sub>2</sub>-500 薄膜和 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-500 薄膜的 SEM 照片如图 5(a, b)所示. 从图中可以看出, TiO<sub>2</sub> 薄膜表面凸凹不平, 有很多气孔, 气孔往往是溶胶-凝胶法合成 TiO<sub>2</sub> 的过程中所形成的聚合物在煅烧过程

中热分解而产生的. La 的引入能有效抑制 TiO<sub>2</sub> 膜表面气孔的产生, La/TiO<sub>2</sub> 薄膜表面有裂纹出现, 但基本没有气孔出现. 图 5(c)为 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-500 薄膜截面图, 可以看出 La/TiO<sub>2</sub> 薄膜均匀地涂覆在玻璃上, 薄膜的厚度均一, 约为 1μm. 图 5(d)为 La/TiO<sub>2</sub> 薄膜

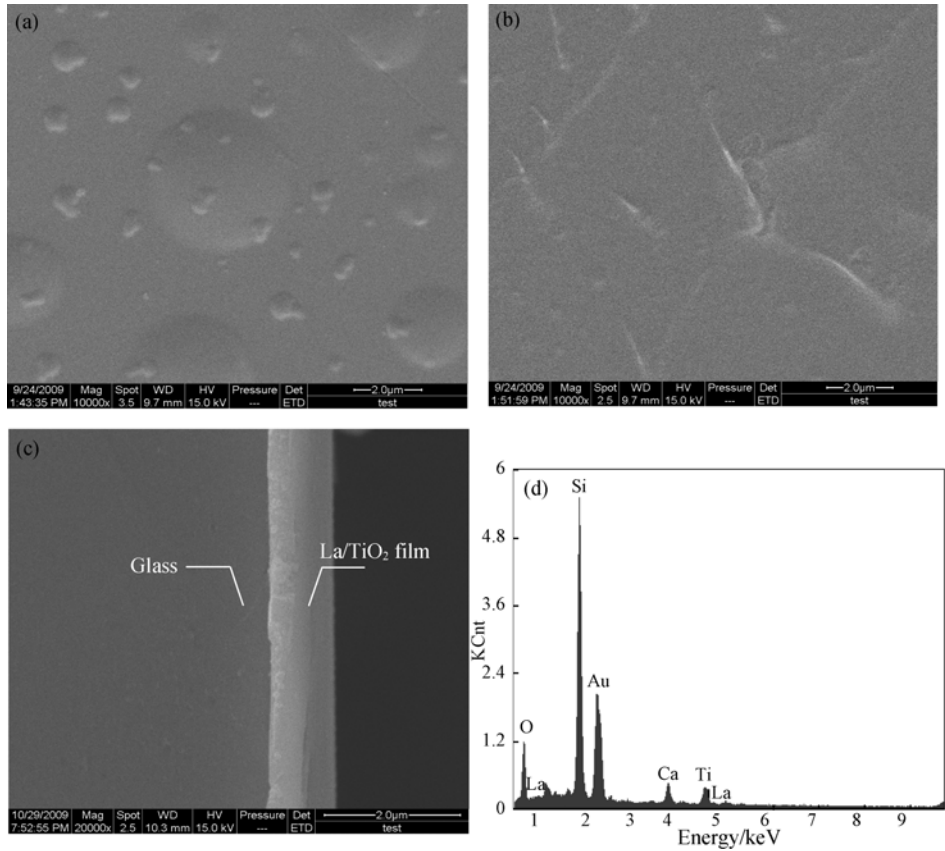


图 5 TiO<sub>2</sub>-500 (a)、2.8-La/TiO<sub>2</sub>-500 的表面(b)和截面(c) SEM 照片及 EDS 分析结果  
Fig. 5 SEM photographs of TiO<sub>2</sub>-500 film (a), 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-500 film (b) and cross section of 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-500 film (c); EDS analysis of 2.8-La/TiO<sub>2</sub>-500 film (d)

的 EDS 分析图谱, 可以看出 La/TiO<sub>2</sub> 薄膜中主要含有 Ti、O 和 La 三种元素, 其中的 Si 峰为玻璃片中含有的 Si, Au 峰为催化剂观测前的喷金处理所致。

## 2.6 DRS 分析

图 6 为 *m*-La/TiO<sub>2</sub>-500 光催化剂的 DRS 图谱。从图中可以看出随着 La 掺杂浓度的增加, 催化剂对可见光的吸收逐渐增强, 吸收阈值向长波方向移动, 当 La 掺杂量 2.8mol% 时达到最大值, 进一步增加 La 的掺杂浓度会使催化剂的吸收边向短波方向移动。催化剂的活性测试也表明了这一点: 催化剂的活性随着对可见光吸收能力的增大而提高。

La/TiO<sub>2</sub> 体系中电子—空穴对的产生主要通过以下两种方式: (1) 电子从 TiO<sub>2</sub> 的价带被激发到 TiO<sub>2</sub> 的导带; (2) 电子从基态的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被激发到 La 的 4*f* 电子轨道。图 7 为 La 掺杂诱导可见光响应机理示意图。在可见光的照射下, TiO<sub>2</sub> 表面的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸收可见光而被激发, La 的 4*f* 轨道的电子跃迁到 5*d* 轨道 (4*f*→5*d* 电子跃迁) 或跃迁到其它的 4*s* 轨道 (*f*→*f* 电子跃迁)<sup>[33]</sup>, 从而导致 La/TiO<sub>2</sub> 催化剂对可见光的吸收能

力增强并使 TiO<sub>2</sub> 的吸收阈值向长波方向移动。另外, La 的掺入改变了催化剂的晶格参数及晶面间距, 使催化剂晶格发生弯曲, 也可诱发催化剂的可见光活性<sup>[34]</sup>。

## 3 结论

以钛酸四丁酯和硝酸镧为原料, 采用溶胶—凝胶法, 制备出稀土 La 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂薄膜。研究表明: La 掺杂可提高催化剂的可见光催化活性, 2.8%La/TiO<sub>2</sub>-500℃ 在 60min 内即可完全去除 6110.18mg/m<sup>3</sup> 的气相甲苯; 掺入的 La 主要以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在, 同时有一部分形成 Ti—O—La 键; La 掺杂可抑制 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿相向金红石相转变、提高相转变温度、减小晶粒尺寸及增大催化剂比表面积; La/TiO<sub>2</sub> 薄膜表面光滑、致密, La 的引入能有效抑制 TiO<sub>2</sub> 膜气孔的产生; La 掺杂可提高 TiO<sub>2</sub> 在可见光区的吸收, 使催化剂吸收边向长波移动; La 的 *f* 轨道的电子跃迁是催化剂可见光活性提高的重要原因。

## 参考文献:

- [1] 孙 剑, 李晓辉, 刘守新. 吸附—光催化联用去除室内 VOCs 研究进展. 化学进展, 2009, **21**(10): 2067–2076.
- [2] Jutta B, Erich J, Türkan K, *et al.* Performance of two different types of passive samplers for the GC/ECD-FID determination of environmental VOC levels in air. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 1999, **363**(4): 399–403.
- [3] Cornejo J J, Munoz F G, Ma C Y, *et al.* Studies on the decontamination of air by plant. *Ecotoxicology*, 1999, **8**(4): 312–320.
- [4] Jirapat A, Puangrat K, Supapan S. Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO<sub>2</sub> prepared from different nitrogen dopants. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(1): 253–261.
- [5] 李 辉, 王金淑, 李洪义, 等(LI Hui, *et al.*) 氮硫掺杂介孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜结构及其光催化性能. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(5): 909–914.
- [6] Colón G, Hidalgo M C, Macías M, *et al.* Enhancement of TiO<sub>2</sub>/C photocatalytic activity by sulfate promotion. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **259**(2): 235–243.
- [7] Xie Y, Zhao X J, Li Y Z. CTAB-assisted synthesis of mesoporous F–N-codoped TiO<sub>2</sub> powders with high visible-light-driven catalytic activity and adsorption capacity. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181**(8): 1936–1942.
- [8] 陈其凤, 姜 东, 徐 耀, 等(CHEN Qi-Feng, *et al.*) 溶胶—凝胶—水热法制备 Ce-Si/TiO<sub>2</sub> 及其可见光催化性能. 物理化学学报(Acta Phys-Chim. Sin.), 2009, **25**(4): 617–623.
- [9] Chan Chih-Chieh, Chang Chung-Chieh, Hsu Wen-Chia. Photocatalytic activities of Pd-loaded mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **152**(2/3): 492–497.
- [10] 刘守新, 陈孝云, 李晓辉(LIU Shou-Xin, *et al.*) N 掺杂对 TiO<sub>2</sub> 形

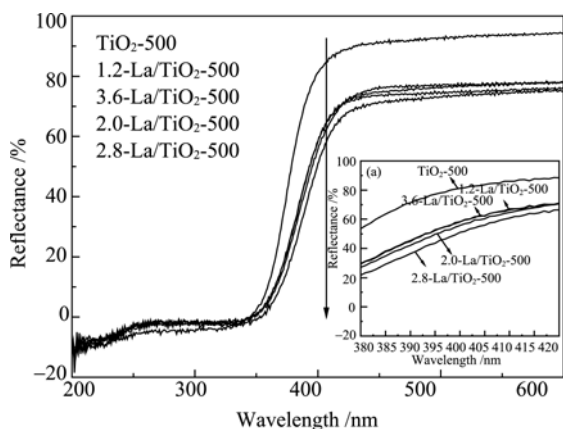


图 6 不同掺杂量的 *m*-La/TiO<sub>2</sub>-*n* 光催化剂 DRS 图谱  
Fig. 6 Diffuse reflectance spectra of *m*-La/TiO<sub>2</sub>-500 catalysts (Inset is the enlarge spectra in the range of 380–420nm)

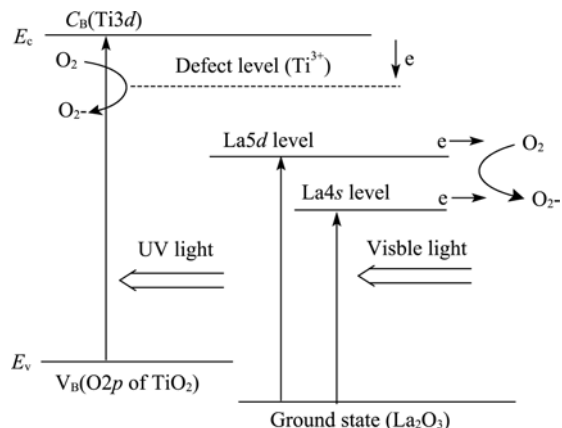


图 7 La 掺杂诱导可见光响应机理示意图  
Fig. 7 Mechanistic diagram of La dopant induce visible light response

- 态结构及光催化活性的影响. 无机化学学报(Chinese J. Inorg. Chem.), 2008, **24**(2): 253–259.
- [11] Jing L Q, Sun X J, Xin B F, *et al.* The preparation and characterization of La doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**(10): 3375–3382.
- [12] Wu X H, Ding X B, Qin W, *et al.* Enhanced photo-catalytic activity of TiO<sub>2</sub> films with doped La prepared by micro-plasma oxidation method. *J. Hazard. Mater. B*, 2006, **137**(1): 192–197.
- [13] Yuan Sh, Sheng Q R, Zhang J L, *et al.* Synthesis of La<sup>3+</sup> doped mesoporous titania with highly crystallized walls. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **79**(1/2/3): 93–99.
- [14] Atribak I, Such-Basanez I, Bueno-Lopez A, *et al.* Catalytic activity of La-modified TiO<sub>2</sub> for soot oxidation by O<sub>2</sub>. *Catal. Commun.*, 2007, **8**(3): 478–482.
- [15] Masashi I, Li J G, Norio K. Phase formation and luminescence properties in Eu<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by thermal plasma pyrolysis of aqueous solutions. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(19): 6640–6644.
- [16] Setiawati E, Kawano K. Stabilization of anatase phase in the rare earth; Eu and Sm ion doped nanoparticle TiO<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **451**(1/2): 293–296.
- [17] Hwang D W, Lee J S, Li W, *et al.* Electronic band structure and photocatalytic activity of Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La, Pr, Nd). *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(21): 4963–4970.
- [18] Zhang Y H, Zhang H S, Xu Y X, *et al.* Europium doped nanocrystalline titanium dioxide: preparation, phase transformation and photocatalytic properties. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**(1): 2261–2265.
- [19] Liu H, Li X Z. An alternative approach to ascertain the rate-determining steps of TiO<sub>2</sub> photoelectrocatalytic reaction by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(34): 8988–8996.
- [20] Wang C, Zhang X H, Liu H, *et al.* Reaction kinetics of photocatalytic degradation of sulfosalicylic acid using TiO<sub>2</sub> microspheres. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **163**(2/3): 1101–1106.
- [21] Li X Z, Liu H. Photocatalytic oxidation using a new catalyst-TiO<sub>2</sub> microsphere for water and wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**(17): 3989–3994.
- [22] Kamat P V. photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(32): 7729–7744.
- [23] Bae E, Choi W. Highly enhanced photoreductive degradation of perchlorinated compounds on dye-sensitized metal/TiO<sub>2</sub> under visible light. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**(1): 147–152.
- [24] Fang J, Bi X, Si D, *et al.* Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(22): 8952–8961.
- [25] 刘正峰. TiO<sub>2</sub>/ACF 复合材料的溶胶-凝胶法制备及其对苯的去除性能研究. 哈尔滨: 东北林业大学硕士论文, 2008.
- [26] 李晓辉, 刘守新(LI Xiao-Hui, *et al.*). N、F 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 可见光响应光催化剂的酸催化水解法制备及表征. 物理化学学报(Acta Phys-Chim. Sin.), 2008, **24**(11): 2019–2024.
- [27] Yamaki T, Umebayashi T, Sumita T, *et al.* Fluorine-doping in titanium dioxide by ion implantation technique. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2003, **206**(1): 254–258.
- [28] Suzuki S, Ishii T, Sagawa T. X-Ray photoemission spectra of 4d and 3d electrons in lanthanum- and cerium-halides. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1974, **37**(5): 1334–1340.
- [29] Ao C H, Lee S C. Enhancement effect of TiO<sub>2</sub> immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, **44**(3): 191–205.
- [30] Soler-Illia G, Louis A, Sanchez C. Synthesis and characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(2): 750–759.
- [31] 尹荔松, 谭敏, 陈永平, 等. La 掺杂对纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜晶体结构和光催化性能的影响. 中南大学学报, 2008, **39**(4): 665–671.
- [32] 方舒玫, 欧延, 林敬东, 等. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂低温合成介孔锐钛矿相二氧化钛. 中国稀土学报, 2006(S2): 32–36.
- [33] Ebitani K, Hirano Y, Morikawa A. Rare-earth ions as heterogeneous photocatalysts for the decomposition of dinitrogen monoxide. *J. Catal.*, 1995, **157**(1): 262–265.
- [34] Li F, Li X, Hou M. Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> suspension for odor control. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, **48**(3): 185–194.