

La 掺杂 TiO₂ 介孔微球的超声水热合成和光催化性能

刘国聪^{1,3}, 李海斌², 董 辉¹

(1. 玉林师范学院 新材料研发与化学生物传感技术所, 玉林 537000; 2. 长沙理工大学 物理与电子技术学院, 长沙 410114; 3. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410082)

摘 要: 以钛酸四丁酯为钛源、硝酸镧为镧源、十二胺为模板剂, 采用超声-水热法合成了 La³⁺掺杂介孔 TiO₂ 微球, 并利用 XRD、XPS、TEM、BET、UV-Vis、IR、FL 等手段表征了材料的结构、形貌、比表面积、孔径分布及光学性能. 研究表明, 适量 La³⁺离子掺杂不仅能使介孔 TiO₂ 晶粒细化, 比表面积增大, 荧光强度减弱. La³⁺/TiO₂ 的光吸收边红移, 并具有比商业 P25 更好的光催化活性, 其中介孔 La³⁺/TiO₂ (2.0at%) 的比表面积和平均孔径分别为 132.7 m²/g 和 8.67 nm, 光催化降解初始浓度为 40 mg/L 的亚甲基蓝溶液 120 min 时, 其降解率达到 98.5%, 表现出最强的光降解能力.

关 键 词: 介孔 TiO₂; 镧掺杂; 亚甲基蓝; 光催化剂
中图分类号: O614 **文献标识码:** A

Ultrasonic-hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activities of La-doped Mesoporous TiO₂ Microspheres

LIU Guo-Cong^{1,3}, LI Hai-Bin², DONG Hui¹

(1. Institute of advanced materials & Chembiosensing Technology, Yulin Normal University, Yulin 537000, China; 2. Institute of Inorganic Materials, School of Physics and Electronics, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: With tetrabutyl orthotitanate (TBOT) as Ti source, La(NO₃)₃ · 6H₂O as La source and octadecylamine as a template, La-doped mesoporous TiO₂ microspheres were prepared by ultrasonic-hydrothermal method. The obtained samples were characterized by XRD, XPS, TEM, BET, UV-Vis, IR and FL. The results revealed that the appropriate molar fraction of La dopant could decrease crystalline size, increase specific surface area and weaken fluorescence intensity of mesoporous TiO₂. Compared with P25, the gap adsorption edge of mesoporous La³⁺/TiO₂ exhibited a little red shift and slightly narrowed their band gaps. For mesoporous La³⁺/TiO₂ (2.0 at%), the specific surface area and the average pore diameter were 132.7 m²/g and 8.67 nm, respectively. Furthermore, the degradation ratio of methylene blue to mesoporous La³⁺/TiO₂ (2.0at%) was up to 98.5%, which exhibited the best photocatalytic activity with the initial concentration of 40 mg/L for 120 min.

Key words: mesoporous TiO₂; La-doping; methylene blue; photocatalyst

TiO₂ 因无毒、良好的稳定性、低成本和优异的光催化活性而广泛应用于环境污染物处理^[1-3], 而 TiO₂ 的光催化活性又强烈地依赖于其晶体结

构、比表面积、孔径分布、掺杂剂种类以及表面羟基浓度等^[4-5]. 介孔 TiO₂ 由于具有较高的比表面积和良好的孔隙率而表现出优良的光催化性能.

收稿日期: 2010-09-10; 收到修改稿日期: 2010-11-27

基金项目: 广西自然科学基金(2010GXNSFB013018, 2011GXNSFA018049); 广西高校优秀人才资助项目(G2009033, G2009045); 广西科学研究和开发项目(桂科攻 10100003-2, 10124008-9); 国家自然科学基金(21061006) Natural Science Youth Foundation of Guangxi Province (2010GXNSFB013018, 2011GXNSFA018049); Excellent Talent Foundations of Guangxi High Education (G2009033, G2009045); Science and Technology Key Projects of Guangxi Province (10100003-2, 10124008-9); National Natural Science Foundation of China (21061006)

作者简介: 刘国聪(1969-), 男, 博士. 教授. E-mail: gcl_109@163.com

常用 CTAB、嵌段共聚物(P123)、长链胺、磷酸烷基酯、聚乙烯醇(PEG)等做结构导向剂合成高比面积的介孔 TiO_2 , 并通过溶胶-凝胶法、水热法和溶剂热法等合成了许多金属和非金属掺杂介孔 TiO_2 , 扩展了 TiO_2 的光响应范围, 提高了其光催化性能^[6-10]. 可见, 选择一种简单实用方法合成比表面积大而且能带隙小的介孔 TiO_2 光催化剂已成研究热点.

稀土元素掺杂, 尤其是镧掺杂 TiO_2 的合成及其催化性能已成研究热点^[11-12]. 三价镧离子因具有全满的电子构型, 会形成浅势捕获, 延长光生电子和空穴的寿命, 从而较大幅度提高 TiO_2 的光量子产率^[13]. 岳林海等^[14-15]采用加热-搅拌-煅烧法制备了稀土镧掺杂二氧化钛的光催化剂, 并探讨了制备条件对催化性能的影响, 同时还研究了稀土离子掺杂 TiO_2 相变过程的晶胞参数变化及其催化活性; 谷科成等^[16]采用溶胶-凝胶法制备镧掺杂 TiO_2 光解三硝基甲苯(TNT); 郑怀礼等^[17]利用溶胶技术通过提拉方式在玻璃基片上制备了镧掺杂 TiO_2 薄膜; 刘素文课题组^[18]以 TiCl_4 为钛源, 乙醇为溶剂, 借用溶剂热法制备了不同氮、镧共掺杂的 TiO_2 纳米粉, 并在可见光下有效光降解甲基橙溶液. 此外, 以 P123 为模板剂、钛酸丁酯为钛源、 La_2O_3 为促进剂、无水乙醇为萃取剂, 通过溶胶-凝胶技术合成的锐钛矿相介孔结构和高比表面积的纳米 TiO_2 ^[19]也相继出现. 迄今, 研究报道了 Ce、Co、N、Fe、Nb、Zr、S 等掺杂的介孔 TiO_2 ^[20-26], 但介孔 TiO_2 的晶体结构、比表面积、孔径分布以及颗粒形貌的控制仍然存在很大困难^[27-28], 而相关 La 掺杂介孔 TiO_2 的超声水热合成介孔微球却鲜有报道.

本工作以钛酸四丁酯为钛料, 硝酸镧为镧源, 采用超声-水热法制备了 La 掺杂介孔 TiO_2 微球, 并对样品的物相结构、元素形态组成、比表面积、分子光谱及其光催化降解亚甲基蓝活性进行了分析.

1 实验部分

1.1 La 掺杂 TiO_2 介孔微球的合成

称量 1.5 g 十八胺溶解于 18 mL 无水乙醇中, 加热到 40℃并搅拌 1h 后再向其中加入 0.5 mL 乙酰丙酮和 8 mL 钛酸四丁酯, 继续搅拌 1h 得到混合溶液, 然后, 超声处理混合溶液并逐滴滴入一定体积的 0.1 mol/L 硝酸镧溶液(控制 La/Ti 的原子比为 0、1.0%、2.0%和 3.0%), 继续超声浑浊液 3 h, 再将其转入 50 mL 不锈钢反应釜中, 再用去离子水控制混

合体积为 40 mL 并置于 140℃下作用 20 h, 自然冷却后用去离子水和无水乙醇多次洗涤沉淀, 并将沉淀于 70℃下真空干燥 8 h 获得粉体产品, 然后将适量粉体分别在 350、450 和 550℃马弗炉中焙烧 3 h 得到样品.

1.2 样品的表征

样品的物相采用 BRAKER D8 型 X 射线粉末衍射测定, 辐射源 $\text{CuK}\alpha$, 电压 40kV, 电流 20mA, 扫描速度 4°/min, 扫描范围 0°~70°. 样品的元素存在形态采用美国 Thermo ESCALAB 250X 光电子能谱仪(XPS)分析, 工作条件: 单色 $\text{Al K}\alpha(h\nu=1486.6 \text{ eV})$, 功率 150W, 500 μm 束斑能量分析器固定透过能为 20 eV; 样品的尺寸及形貌采用场发射扫描电镜(JSM-6700F)和美国 FEI 公司生产的透射电子显微镜(TEM, Philips Tecnai20G2 S-TWIN)进行表征; 样品的紫外-可见漫反射光谱采用德国耶拿公司产的紫外-可见光谱仪(UV-Vis, Specord 200)测试, 以 BaSO_4 为参比; BET 比表面积由 Tristar3000 物理吸附仪测定, 测定前经 350℃、 $1.0\times 10^4 \text{ Pa}$ 处理 15 h.

1.3 样品的光催化活性测试

介孔 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 的光催化活性通过降解亚甲基蓝溶液来评价. 将 0.2 g 的 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 介孔材料分散至 100 mL 浓度为 40 mg/L 亚甲基蓝水溶液(pH = 2)中, 经 15 min 的超声分散后, 得到悬浊液. 在光催化反应之前, 将悬浊液置于暗箱中磁力搅拌 30 min, 使体系达到吸附/解吸平衡. 光催化反应在实验室自制的光催化器中进行. 使用光源为 100 W 紫外灯, 波长主峰值为 365 nm. 使用紫外灯照射的同时对悬浊液进行磁力搅拌. 每隔一段时间即停止光照和搅拌, 取出一部分悬浊液离心分离, 使用 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计, 测量波长 665 nm, 检测分离所得澄清溶液的吸光度. 其它光催化剂的活性评价在相同条件下完成.

2 结果与讨论

2.1 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 介孔微球的热变过程和微结构分析

图 1 是 La 掺杂量分别为 0、1.0at%和 3.0at%介孔 TiO_2 沉淀样品的 DSC-TG 曲线. 图 1 显示, 在 50~150℃内出现一个峰顶温度为 100℃的吸热峰, TG 曲线上对应的质量迅速减小, 这是样品所吸附的水和乙醇等有机物挥发所致; 在 150~480℃, 样品继续失重, 但速率有所减缓, 这是残余的吸附水和有机物小分子的进一步挥发; 480℃以后, 样品的

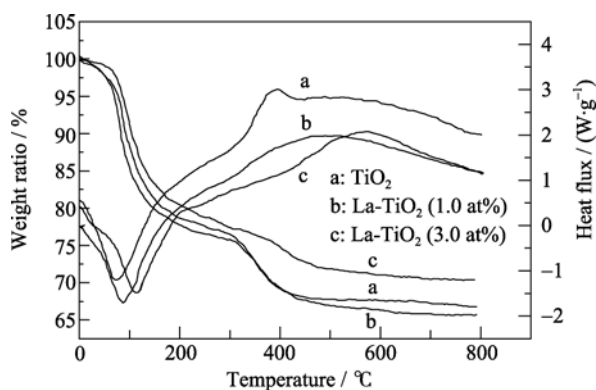


图 1 超声-水热合成样品的 DSC-TG 曲线

Fig. 1 DSC-TG curves of the samples prepared by ultrasonic-hydrothermal method

质量趋于稳定. 未掺杂介孔 TiO_2 的 DSC 曲线上出现一个峰顶温度为 400°C 左右的放热峰, 伴随着晶型的转变. $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ (1.0 at%) 的峰顶温度出现在 470°C 左右, 而 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ (3.0 at%) 的峰顶温度出现在 590°C 左右, 这说明 La 的掺杂能够抑制 TiO_2 的晶型转变, 并随着 La 掺杂量的增大, 其相变温度升高, 相变过程更为缓慢.

图 2 是商业 P25 和 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ (3.0 at%) 介孔微球的广角和小角 XRD 图谱(a)以及 XPS 能谱图(b)、(c)和(d). 由图 2(a)中的小角衍射可知, 超声-水热法制

备的 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 材料在 350°C 、 450°C 和 550°C 处理后样品均在低角度 ($<4^\circ$) 具有明显的 (110) 衍射峰, 这是介孔 TiO_2 的特征衍射峰, 而商业 P25 并没有出现小角峰. 该样品均在 $2\theta = 25.3^\circ$ (101)、 37.9° (004)、 47.8° (200)、 54.3° (211)、 63.7° (204) 等处出现锐钛矿相特征衍射峰, 说明介孔 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 材料的骨架结构为锐钛矿型, 并随着煅烧温度的升高, 样品的结晶度略有提高. 图 2(a)显示 550°C 温度焙烧的样品并没有发生相变, 这与 DSC-TG 结果吻合, 但相比 P25, 其衍射峰较宽化, 说明样品的晶粒尺寸变小; 同时由于 La 离子的掺杂, 样品的主要衍射峰 (101) 略移向低角, 这主要源于 La^{3+} (0.1061 nm) 半径大于 Ti^{4+} (0.075 nm), 发生同晶取代后造成了 TiO_2 的晶胞参数变大. 根据各个主要衍射峰的半峰宽数值和德拜-谢乐公式可计算出 P25 和 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 介孔在 350°C 、 450°C 和 550°C 煅烧样品的平均晶粒尺寸分别为 32.2、11.7、15.5 和 19.8 nm.

图 2(b)~(d) 分别是 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ (3.0 at%) 中的 La、Ti 和 O 元素的单谱. 图 2(b) 显示, $\text{La}3d$ 芯级能谱峰位于 836.8 和 853.8 eV 处, 对应于 La 的正三价氧化态. 在 $\text{Ti}2p$ 的 XPS 高分辨谱 (图 2(c)) 中, 结合能在 458.4、464.4 eV 处的芯级能谱峰分别归属于 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti}2p_{1/2}$, 体现了 Ti(IV) 的特征 XPS 峰. 相比纯

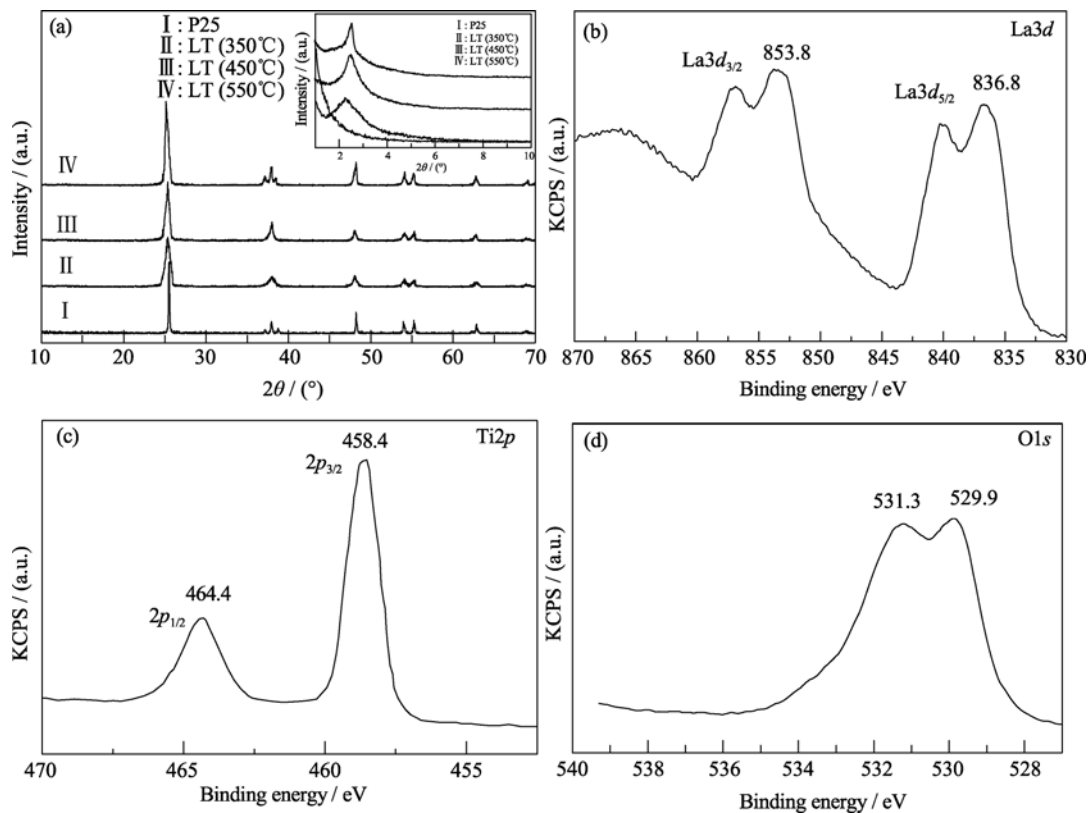
图 2 样品的 XRD 图谱(a)和 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ (3.0 at%) 的 XPS 图谱(b)、(c)和(d)

Fig. 2 XRD patterns of the samples (a) and XPS spectra of La-doped mesoporous TiO_2 (3.0 at%) : (b) $\text{La}3d$, (c) $\text{Ti}2p$ and (d) $\text{O}1s$

TiO_2 , $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2(3.0\text{at}\%)$ 介孔的两个峰移向较高结合能,说明介孔材料中 Ti 离子的化学环境受到了 La 离子掺杂的影响. 图 2(d)中的 $\text{O}1\text{s}$ 芯级能谱峰发生劈裂,分别位于 531.3 和 529.9 eV 处,不同于纯 TiO_2 的 $\text{O}1\text{s}$ 的单峰(530.4 eV),这说明介孔 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2(3.0\text{at}\%)$ 中存在两种不同化学位移的 O^{2-} . 由于 La^{3+} 半径是 0.1061 nm,而 Ti^{4+} 的半径为 0.075 nm,两者在超声-水热法制备过程中发生取代形成了 $\text{Ti}-\text{O}-\text{La}$ 体系,造成了介孔材料中的部分 Ti^{4+} 处在一个电负性的环境中,致使 Ti^{4+} 的正电荷适当分散而保持体系的电荷平衡,导致 $\text{Ti}2\text{p}$ 的结合能稍有增加,产生两个 $\text{O}1\text{s}$ 的芯级峰. 根据 $\text{Ti}2\text{p}$ 和 $\text{La}3\text{d}$ 的结合能数据,可以得到介孔材料中 Ti/La 的原子比为 703:21,则 La 在整个金属原子中含量为 2.91 at%,接近所加入值(3.0at%). 由此可见,简单的超声-水热法能够成功制备适量 La 掺杂的介孔 TiO_2 .

图 3 是不同 La 掺杂浓度产品经过 450°C 焙烧后所得样品的吸附脱附等温线. 由图 3 可知,超声-水热法制备的样品均具有典型第 IV 类等温线,且在 0.6~1.0 的相对压力下出现由毛细管凝聚现象引起的迟滞环,这说明样品形成了介孔结构. 根据 N_2 吸附测试数据和 BET 公式分别得到了四种样品的比表面积、孔容积、平均孔径和晶粒尺寸,其结果如表 1 所示.

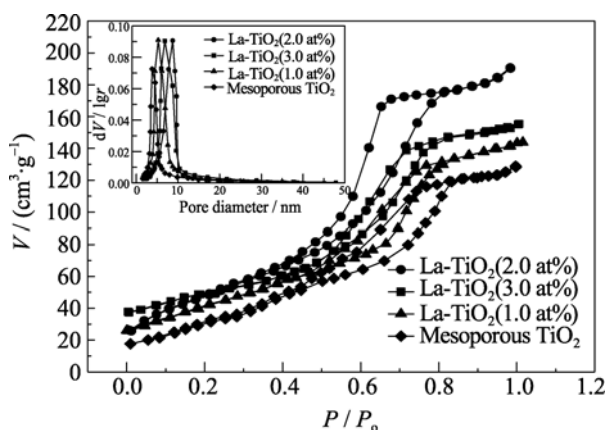


图 3 样品的 N_2 吸附-解吸曲线和孔径分布图

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of mesoporous TiO_2 with different La-doping concentrations

表 1 样品的比表面积、孔容、孔径和晶粒尺寸
Table 1 BET surface, pore volume, and pore size distribution of the samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Pore size/nm	Crystal size/nm
Mesoporous TiO_2	110.2	0.11	3.95	24.7
Mesoporous $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2(1.0\text{at}\%)$	118.8	0.16	5.24	20.8
Mesoporous $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2(2.0\text{at}\%)$	132.7	0.29	8.67	15.5
Mesoporous $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2(3.0\text{at}\%)$	124.5	0.21	6.86	21.4

由表 1 可知, La 掺杂介孔 TiO_2 的比表面积均大于纯介孔 $\text{TiO}_2(110.2\text{ m}^2/\text{g})$, 而且其晶粒尺寸也较大(24.7 nm), 其中 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2(2.0\text{ at}\%)$ 介孔的比表面积和孔径最大, 分别为 $132.7\text{ m}^2/\text{g}$ 和 8.67 nm, 而它的晶粒尺寸仅为 15.5 nm. 由此可见, 掺杂适量 La 离子能减小 TiO_2 晶粒尺寸, 并增大其比表面积, 这正是提高介孔 TiO_2 催化活性的一个重要因素.

图 4 是介孔微球样品的电镜照片和形成机理图, 其中图 4(a)、(b)分别是 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2(3.0\text{ at}\%)$ 介孔微球的 SEM 和 TEM 照片, 而图 4(c)、(d)分别为 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2(2.0\text{ at}\%)$ 的 SEM 和 TEM 照片, 两种样品的颗粒形状和尺寸基本相近. 图 4(a)和(c)显示, 样品呈疏松的球状颗粒, 分散比较均匀, 粒径尺寸相差不大. 粒子由大小均匀的纳米级粒子组成, 局部有少量聚集, 但总体分散程度较好, 且是多孔的珊瑚状结构, 球状粒径尺寸在 200~400 nm 内. 样品的 TEM 照片进一步证实, 样品呈类球形颗粒, 分散性较好, 粒径尺寸处在 150~400 nm 内, 纳米晶粒间存在无序、虫孔状的介孔结构, 与小角 XRD 衍射分析结果吻合. 孔隙分布均匀, 孔径集中在 5 nm 左右, 而且孔隙已经连成网络状结构, 这与 N_2 吸附测试结果基本一致.

图 4(e)是 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 介孔微球的形成过程. 由此可知, 当十八胺溶于乙醇后, 长链表面活性剂通过亲水和疏水基团的作用形成许多胶束, 加入到十八胺溶液中的钛酸四丁酯通过氢键作用与十八胺胶束紧密相连, 此时, 超声作用使得胶束周围的钛酸丁酯分子不断浓缩和水解, 进而形成众多纳米颗粒和模板剂的复合体, 这些复合体周围的钛酸丁酯继续水解和聚集浓缩, 形成较大颗粒的 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纳米粒子, 而这些 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纳米粒子有规律地不断聚集生成了具有球状形貌的介孔复合体, 进一步通过超声和热处理得到了形貌较为规整的介孔 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 微米球. 因此, 超声处理和水热过程是合成具有规则形貌、均匀尺寸和良好热稳定性的球状介孔 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 的关键.

2.2 介孔 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 的分子光谱

图 5 为不同 La 掺杂浓度介孔 TiO_2 的紫外-可见

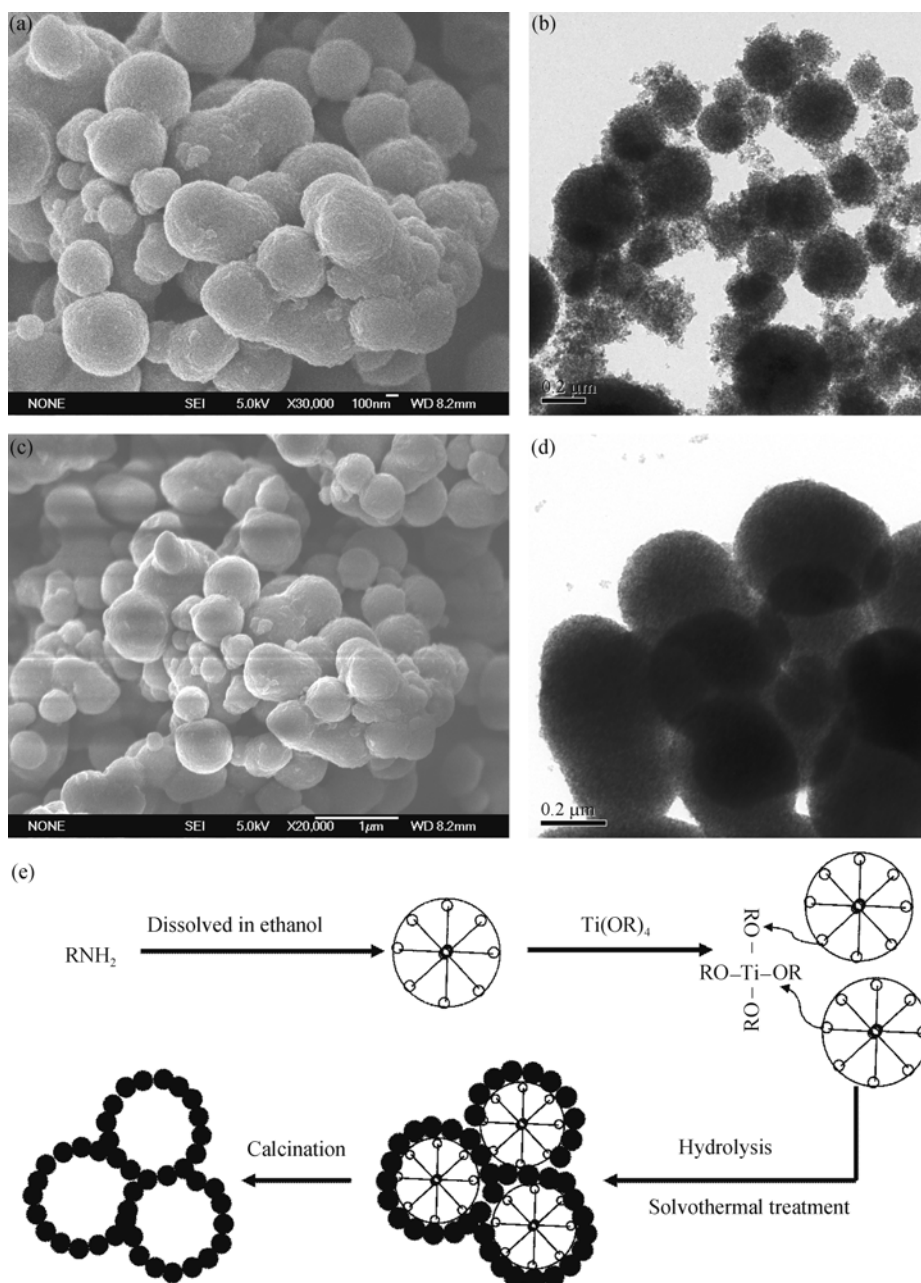


图 4 介孔微球形貌和形成机理示意图

Fig. 4 Morphologies and formation mechanism of mesoporous $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ microspheres

(a) SEM and (b) TEM images of $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ (3.0 at%); (c) SEM and (d) TEM images of $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ (2.0 at%); (e) Formation mechanism

吸收光谱图, 从图中可以看出, 样品在波长小于 400 nm 内的紫外区间具有较好的宽带吸收, 这源于锐钛矿 TiO_2 内的电子从价带到导带上的激发. 这种吸收带随着掺杂 La 浓度的增大而表现出不同程度的红移. 样品 a 为未掺杂介孔 TiO_2 , 其吸收边大约为 387 nm, 而样品 c 和 d 是镧掺杂量分别为 3.0at% 和 2.0at% 时的产品, 其吸收边红移至 405 nm 以上. 根据 $(\alpha h\nu)^2$ 对能量 $(h\nu)$ 变化关系(插图)可以获得 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 介孔(0、1.0at%、2.0at% 和 3.0at%)的能带隙分别是 3.21、3.15、2.99 和 3.06 eV. 当镧离子的掺杂量为 2.0at% 时, 样品的禁带宽度降低了约 0.26 eV.

通常, 镧离子掺杂导致样品晶粒尺寸细化, 造成样品吸收边的蓝移, 但是镧离子掺杂也会造成固定且高浓度的氧空位, 这些氧空位会引起样品吸收带的红移^[29], 因而介孔 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 的吸收边向可见光方向移动. 由此可知, La 掺杂后介孔 TiO_2 的光谱响应范围增大, 提高了光能的利用率, 这也是其光催化活性提高的另一重要因素; 但当 La 的掺杂量过大时($\geq 3.0\text{at}\%$), 会使过多的掺杂离子游离于 TiO_2 表面, 改变了复合介孔的能级结构, 导致其能带隙略有减小, 所以 La 的最佳掺杂量为 2.0at%.

图 6 是 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ (2.0at%) 介孔微球在 550℃ 温度

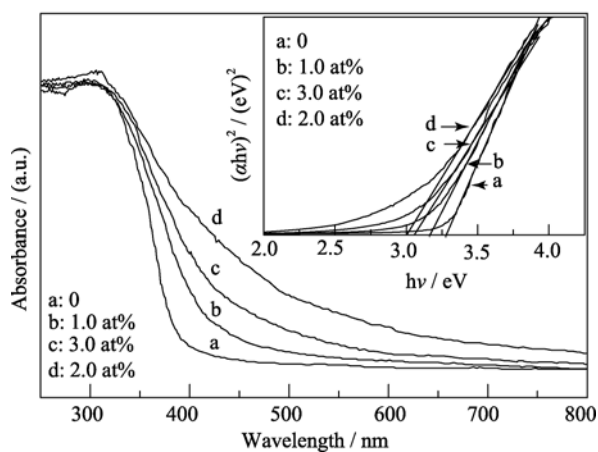


图5 不同La掺杂浓度样品的紫外-可见吸收光谱图
Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of mesoporous TiO_2 with different La-doping concentrations

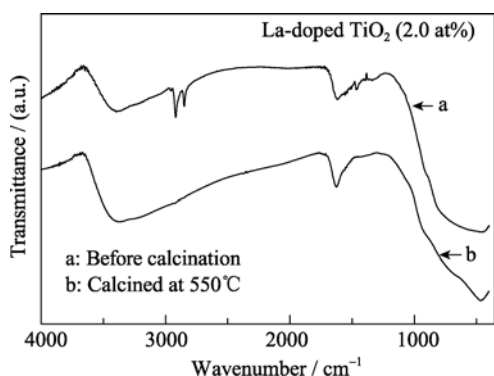


图6 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ (2.0 at%)介孔微球煅烧前后的红外光谱
Fig. 6 IR spectra of La-doped TiO_2 (2.0 at%) before calcination (a) and calcined at 550°C (b)

下煅烧前后的红外光谱. 图6中的a曲线是未经煅烧的样品的红外光谱. $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 之间的宽吸收带是十八烷胺中N-H键的伸缩振动和吸附水中的O-H键的伸缩振动. 在 $2800\sim 2900\text{cm}^{-1}$ 之间的两个尖锐峰对应的是十八烷胺中烷基链上的C-H键的伸缩振动. 在 1385 和 1475cm^{-1} 的两个弱峰归因于十八烷胺中 CH_3 -基和 $-\text{CH}_2$ -基中的C-H键的伸缩振动. 这些峰表明此时样品中含有模板剂十八烷胺分子. 而 550°C 煅烧后样品的红外光谱对应于b曲线, 3500cm^{-1} 的宽峰和 1385cm^{-1} 的尖锐峰是吸附在 TiO_2 表面的乙醇的振动谱带. 在a和b曲线上 1600cm^{-1} 的峰是由 TiO_2 表面吸附的 CO_2 形成的, 而且这些 CO_2 在煅烧后有所减少. $410\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 之间的宽峰是Ti-O-Ti的伸缩振动. 在b中未发现对应于十八烷胺特征振动的峰, 说明经 550°C 煅烧后, 十八烷胺已被去除干净.

图7为掺杂样品的荧光发射光谱, 所有样品的光致发光曲线形状基本相似, 说明La掺杂并没有引起新的荧光现象. 但是La掺杂介孔 TiO_2 的最强

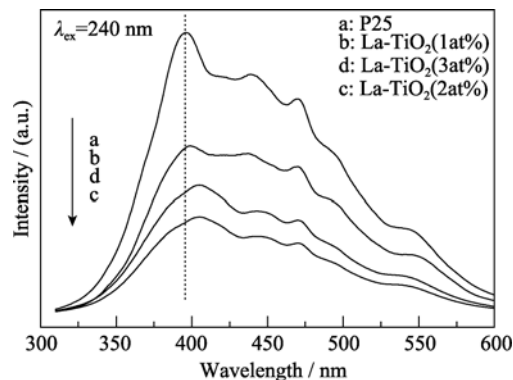
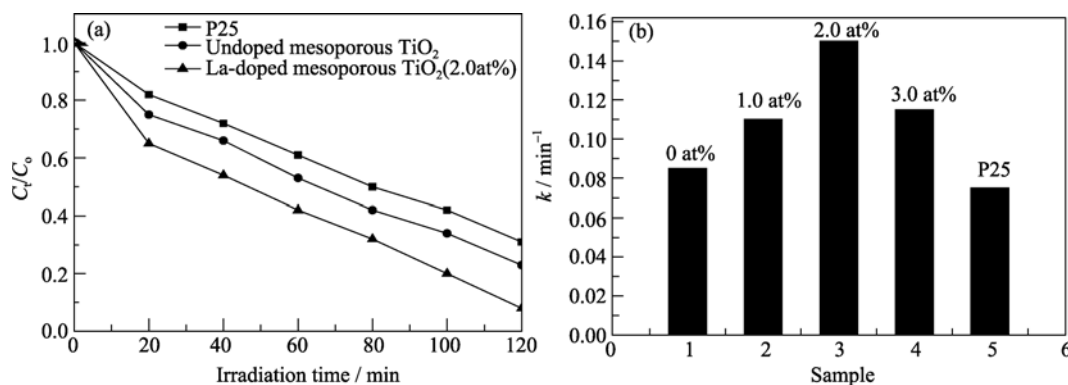


图7 不同La掺杂浓度样品的荧光光谱图
Fig. 7 Fluorescence spectra of mesoporous TiO_2 with different La-doping concentrations

荧光峰的位置稍微发生了红移, 说明La掺杂后 TiO_2 的能带结构产生了微弱变化, 这与XPS、UV-Vis分析结果一致, 而且它们的荧光强度均小于P25, 并随着La含量的增加, 样品的荧光强度越来越小, 但La掺杂量升至3 at%时, 其荧光强度又有所上升. 过量掺杂会导致 TiO_2 晶格的严重畸变和增加晶格表面缺陷态的数目, 这些不利于 TiO_2 的光子吸收和发射. 所以当样品的掺杂浓度较高时, 样品的发光光谱强度逐渐变小. 一般而言, 半导体光致发光是由于光激发产生的电子和空穴重新复合而导致的, 其荧光强度可以反映电子与空穴复合几率的大小^[30], 如果荧光强度越小, 说明介孔 TiO_2 产生的电子和空穴复合的几率越小. 因此, 适量的La掺杂有利于介孔 TiO_2 表面光生电子和空穴的分离, 提高其光催化活性.

2.3 介孔 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 的光催化性能

商业P25、介孔 TiO_2 和 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ (2.0 at%)在紫外光($\lambda = 365\text{ nm}$, 100 W)照射下光降解亚甲基蓝溶液的实验结果如图8所示. 由图8(a)可知, 在紫外光照射2 h过程中, 三种样品均对100 mL亚甲基蓝溶液(40 mg/L, pH=2)具有一定程度的光降解能力, 其中以介孔 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 的光催化效果最佳. 相比商业P25, 介孔 TiO_2 和 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 的光催化活性较强, 其原因是介孔样品具有更大的比表面积, 在同等条件下能够吸附更多的亚甲基蓝分子. 在光照60 min时, P25的光降解率仅为31.5%, 介孔 TiO_2 的光降解率为53.7%, 而 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 介孔已经达到67.4%. 当光照120 min后, 后者的光降解率达98.5%, 而前两者分别为70.0%和74.5%. 可见, 介孔 TiO_2 经过 La^{3+} 掺杂后, 其光催化活性得到了显著提高. 介孔 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 的高比表面积和 La^{3+} 掺杂 TiO_2 晶格引起的正电荷不平衡是光催化活性提高的两个重要因

图 8 不同 La 掺杂量介孔 TiO₂ 的催化活性(a)和速度常数(b)Fig. 8 Photocatalytic reaction activity (a) and photocatalytic reaction rate constants k (b) of mesoporous TiO₂ with different La-doping concentrations

素,前者有利于大量吸附和分散亚甲基蓝分子,后者能减小复合材料的能带隙并提高材料的光能利用率.事实上,光照下具有较高能量的电子容易从亚甲基蓝分子激发状态下转移到介孔 La³⁺/TiO₂ 的导带上,弥补介孔 La³⁺/TiO₂ 材料中的正电荷缺失,释放出更多的氧化性强的空穴,致使大量的空穴能氧化分解亚甲基蓝分子.

图 8(b)中的速度常数是根据 $\ln(C_0/C_t) = kt$ 公式计算,而 C_0 和 C_t 分别为原始亚甲基蓝溶液的浓度和紫外光照 t min 时的浓度.样品的光降解亚甲基蓝的速度常数 k 首先随着 La³⁺掺杂量的增大而增大,当 La³⁺掺杂量为 2.0 at% 时, k 达到最大值 0.148, 进一步增加 La³⁺掺杂量时, k 值反而减小. 根据计算结果,速度常数 k 值大小顺序是: La³⁺/TiO₂ (2.0 at%) > La³⁺/TiO₂ (3.0 at%) > La³⁺/TiO₂ (1.0 at%) > La³⁺/TiO₂ (0) > P25. 掺杂介孔 TiO₂ 的 k 值均强于商业 P25, 主要原因是样品具有较大的比表面积、介孔结构、较小的晶粒尺寸以及较高的光能利用率.

3 结论

1) 采用超声-水热法制备的球状介孔 TiO₂ 和 La³⁺/TiO₂ 均属于锐钛矿 TiO₂ 晶型. La 掺杂能够抑制 TiO₂ 的晶型转变,且随着掺杂量的增大,相变温度升高,相变过程更为缓慢.

2) XPS 和 BET 测试结果表明, La³⁺掺杂能细化晶粒尺寸并增大介孔的比表面积. 介孔 La³⁺/TiO₂ (0、1.0 at%、2.0 at%、3.0 at%) 的晶粒尺寸分别是 24.7、20.8、15.5 和 21.4 nm, 而其比表面积分别为 110.2、118.8、132.7 和 124.5 m²/g.

3) UV-Vis 和 FL 测试显示, La³⁺/TiO₂ 样品(0、1.0 at%、2.0 at% 和 3.0 at%) 的能带隙分别是 3.21、3.15、

2.99 和 3.06 eV; La 掺杂介孔 TiO₂ 的荧光强度均小于 P25, 并随着 La 含量的增加, 其荧光强度变小, 说明 La 掺杂能有效提高介孔 TiO₂ 的光生电子和空穴的分离.

4) 紫外光照射下, 介孔 La³⁺/TiO₂ (0、1.0 at%、2.0 at%、3.0 at%) 均表现出比 P25 强的光催化活性, 其光催化速度常数大小顺序是: La³⁺/TiO₂ (2.0 at%) > La³⁺/TiO₂ (3.0 at%) > La³⁺/TiO₂ (1.0 at%) > La³⁺/TiO₂ (0) > P25.

参考文献:

- [1] Li H B, Duan X C, Liu G C, *et al.* Photochemical synthesis and characterization of Ag/TiO₂ nanotube composites. *J. Mater. Sci.*, 2008, **43**(5): 1669–1676.
- [2] 孙 剑, 刘守新(SUN Jian, *et al.*) La 掺杂 TiO₂ 膜的制备及其对甲苯的去除性能. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2010, **25**(9): 929–934.
- [3] Yan X, He J, Evans D G, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ formed from a mesoporous precursor. *J. Porous Mater.*, 2004, **11**(3): 131–139.
- [4] Linacero R, Aguado S J, Rojas M L. Preparation of mesoporous TiO₂ by the Sol-Gel method assisted by surfactants. *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**(8): 2457–2464.
- [5] Wang C, Li Q, Wang R D. Synthesis and characterization of mesoporous iron-doped TiO₂. *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**(5): 1899–1901.
- [6] Khushalani D, Ozin G A, Kuperman A. Glycometallate surfactants Part 2: non-aqueous synthesis of mesoporous titanium, zirconium and niobium oxides. *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**(7): 1491–1500.
- [7] Ulagaippan N, Rao N R. Mesoporous phases based on SnO₂ and TiO₂. *Chem. Commun.*, 1996, **14**(2): 1685–1686.
- [8] Wang Y Q, Chen S G, Tang X H, *et al.* Mesoporous titanium dioxide: sonochemical synthesis and application in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**(2): 521–526.

- [9] Antonelli D M, Ying Y J. Synthesis and characterization of hexagonally packed mesoporous tantalum oxide molecular sieves. *Chem. Mater.*, 1996, **8**(4): 874–881.
- [10] Yusuf M, Imai H, Hirashima H. Preparation of mesoporous titania by templating with polymer and surfactant and its characterization. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2003, **28**(8): 97–104.
- [11] 张继征, 张俊卿, 冯德荣. $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米粒子超声光催化降解邻硝基苯酚. *稀土*, 2007, **28**(1): 23–25.
- [12] 陶明文, 王丹军, 郭莉, 等. 铜掺杂 TiO_2 光催化剂的合成及其光催化活性研究. *延安大学学报(自然科学版)*, 2009, **28**(1): 53–56.
- [13] Ranjite K T, Willner I, Bossmann S H, *et al.* Lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts: effective photocatalysts for the enhanced degradation of salicylic acid and *t*-cinnamic acid. *J. Catal.*, 2001, **204**(2): 305–308.
- [14] 水淼, 岳林海, 徐铸德(SHUI Miao, *et al.*). 稀土铜掺杂二氧化钛的光催化特性. *物理化学学报(Acta Physico-Chimica Sinica)*, 2000, **16**(5): 359–363.
- [15] 岳林海, 水淼, 徐铸德, 等. 稀土掺杂二氧化钛的相变和光催化活性. *浙江大学学报(理学版)*, 2000, **27**(1): 69–74.
- [16] 谷科成, 胡相红, 陈勇, 等. La 掺杂纳米 TiO_2 的制备及其光催化性能. *后勤工程学院学报*, 2009, **25**(6): 54–58.
- [17] 郑怀礼, 唐鸣放, 龚迎昆, 等. 掺镧 TiO_2 纳米薄膜材料的制备与光催化性能研究. *光谱学与光谱分析*, 2003, **23**(2): 246–248.
- [18] 陈永刚, 刘素文, 冯光建, 等. 氮铜共掺杂 TiO_2 纳米粉的溶剂热法制备及其可见光催化性能. *硅酸盐通报*, 2009, **28**(1): 63–75.
- [19] 方舒玫, 欧延, 林敬东, 等. La_2O_3 掺杂低温合成介孔锐钛矿相二氧化钛. *中国稀土学报*, 2006, **24**(Suppl.): 32–36.
- [20] Zhang X H, Luo L T, Duan Z H. Preparation and application of Ce-doped mesoporous TiO_2 oxide. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2006, **87**(1): 43–50.
- [21] Zhang J, Kong L B, Cai J J, *et al.* Nanoflake-like cobalt hydroxide/ordered mesoporous carbon composite for electrochemical capacitors. *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **14**(11): 2065–2075.
- [22] Shen Y F, Xiong TY, Du H, *et al.* Phosphorous, nitrogen, and molybdenum ternary co-doped TiO_2 : preparation and photocatalytic activities under visible light. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2009, **50**(1): 98–102.
- [23] Li H B, Liu G C, Chen S G, *et al.* Novel Fe doped mesoporous TiO_2 microspheres: ultrasonic-hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties. *Physica E*, 2010, **42**(6): 1844–1849.
- [24] Xu A W, Gao Y, Xu H Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles. *J. Catal.*, 2002, **207**(2): 151–157.
- [25] Zheng J Y, Qiu K Y, Wei Y. Investigation of Zr-incorporated mesoporous titania materials via nonsurfactant templated Sol-Gel route: synthesis, characterization and stability. *J. Mater. Sci.*, 2003, **38**(3): 437–444.
- [26] Li H, Wang J S, Li H Y, *et al.* Photocatalytic activity of (sulfur, nitrogen)-codoped mesoporous TiO_2 thin films. *Res. Chem. Intermed.*, 2010, **36**(1): 27–37.
- [27] Leon G A, Water V D, Thomas M. Mesoporous membranes—a brief overview of recent developments. *Top. Catal.*, 2004, **29**(1/2): 67–77.
- [28] 李辉, 王金淑, 李洪义, 等(LI Hui, *et al.*). 氮硫掺杂介孔 TiO_2 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.
- [29] 井立强, 张新, 屈宜春. 掺杂铜的 TiO_2 纳米粒子的光致发光及其光催化性能. *中国稀土学报*, 2004, **22**(6): 746–750.
- [30] Xin B F, Jing L Q, Ren Z Y. Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO_2 . *J. Phys. Chem. B*, 2008, **109**(7): 2805–2809.