

# La-Ce-TiO<sub>2</sub> 纳米光催化剂的溶胶-微波法合成、谱学表征及其活性研究

郭莉<sup>1</sup>, 王丹军<sup>1</sup>, 李东升<sup>1\*</sup>, 付峰<sup>1</sup>, 蒲勇<sup>1</sup>, 闫宏涛<sup>2</sup>

1. 延安大学化学与化工学院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 陕西 延安 716000

2. 西北大学化学系, 陕西 西安 710069

**摘要** 以钛酸四丁酯为原料, 采用溶胶-微波法(Sol-Microwave Method)合成了镧和铈共掺杂型纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体(La-Ce-TiO<sub>2</sub>), 借助 XRD、XPS 和 UV-Vis 等测试手段对其进行了表征, 并以甲基橙为模型污染物考察了掺杂量对样品光催化活性的影响规律。XRD 分析表明, 所得粉体均为锐钛矿相纳米 TiO<sub>2</sub>, 且稀土元素镧和铈掺杂后纳米 TiO<sub>2</sub> 特征衍射峰宽化, 强度降低; XPS 分析表明, 镧和铈掺杂后样品表面存在大量的氧缺位; UV-Vis 吸收光谱表明, 所得粉体在 400 nm 以下均有连续宽化的吸收带, 且 La 和 Ce 掺杂后样品对光的吸收显著增强, 这是由于 La(III)—O 荷移跃迁以及 Ce(IV) *f*→*d* 跃迁和 Ce(IV)—O 荷移跃迁所致; 光催化实验表明, La 和 Ce 共掺杂能显著提高纳米 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性, 其中当 La(III)和 Ce(IV)掺杂量分别为 2% 和 0.04% 时, 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂具有较高的催化活性, 自然光照射下光催化氧化处理卷烟厂蒸叶车间废水, 效果较好, 废水 COD 去除率达到 86.11%。

**关键词** 纳米 TiO<sub>2</sub>; 镧铈掺杂; 溶胶-微波法; 光催化性能

**中图分类号**: O614.41<sup>+</sup>1, O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)08-2185-06

## 引言

自 20 世纪 70 年代人们发现半导体材料具有光催化氧化活性以来, 纳米半导体材料在环保领域的应用受到人们日益重视<sup>[1-3]</sup>。纳米 TiO<sub>2</sub> 因光催化活性高、化学性质稳定且对环境无危害, 在环境污染物治理领域展现出广阔的应用前景, 已成为公认的理想光催化材料, 其制备、改性与应用研究一直是国际材料界的研究热点之一<sup>[4-8]</sup>。然而, TiO<sub>2</sub> 是一种宽禁带( $E_g = 3.2$  eV)半导体材料, 太阳光利用率较低, 且其作为光催化剂时光生电子和空穴复合概率较高, 量子产率低。因此, 如何减小纳米 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度, 拓展其光谱响应范围, 并提高光致载流子的分离效率是开发新型 TiO<sub>2</sub> 基光催化材料的关键。通常人们采用的改性方法有表面敏化<sup>[9]</sup>、金属离子掺杂<sup>[10]</sup>以及非金属离子掺杂<sup>[11, 12]</sup>等。已有研究表明, 金属或非金属元素掺杂是一种简单、经济而高效的改性途径, 其中, 稀土元素具有不完全的 4*f* 轨道和空的 5*d* 轨道, 易产生多电子组态, 可以有效抑制光生电子和空穴的复合,

且稀土金属离子的基态和激发态能量比较接近, 在可见光区能吸收部分可见光, 使 *f* 电子从基态跃迁至激发态, 是理想的掺杂元素<sup>[13-15]</sup>。

微波辐射技术是 20 世纪 80 年代发展起来的一种新兴的材料合成技术, 具有加热均匀、反应速度快、清洁、能耗低、操作简便等优点, 显示出常规合成技术所不具有的优越性。微波加热是通过微波辐照使物体内部偶极分子高频往复运动产生“内摩擦热”而实现物料内外同时加热、升温, 加之, 微波辐照还能快速促使分子极化旋转, 起到分子搅拌作用, 从而增加反应物分子的碰撞频率, 加速化学反应的进行<sup>[16]</sup>。近年来, 微波辐射技术在材料合成领域的应用已引起科学家的极大关注<sup>[17, 18]</sup>。

目前, 关于稀土元素掺杂改性方面的文献报道主要为一种稀土元素掺杂, 而两种或多种稀土元素共掺杂方面的报道尚少<sup>[19]</sup>。鉴于此, 我们采用溶胶-微波技术成功合成出具有高催化活性的双稀土镧和铈共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 借助 XRD、XPS 及 UV-Vis 等测试手段对其进行了谱学表征, 并将其用于卷烟厂蒸叶车间废水的光降解处理, 效果较好。

收稿日期: 2008-04-26, 修订日期: 2008-07-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20773104), 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-06-0891), 教育部重点科研项目(208143), 陕西省教育厅科研基金项目(07JK435, 05JK156)和陕西省重点实验室专项科研基金项目(2007-119-3)资助

作者简介: 郭莉, 女, 1976 年生, 延安大学化学与化工学院讲师 e-mail: guoli761118@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: lidongsheng1@126.com

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

钛酸四丁酯 ( $C_{16}H_{36}O_4Ti$ , AR); 无水乙醇 ( $C_2H_6O$ , AR); 冰醋酸 ( $C_2H_4O_2$ , AR); 硝酸镧 ( $La(NO_3)_3$ , AR); 硝酸铈 ( $Ce(NO_3)_4$ , AR); 甲基橙 ( $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$ , AR); 实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 光催化剂的制备

在室温下量取一定体积的无水乙醇于烧杯中, 加入一定量的钛酸四丁酯混合搅拌, 0.5 h 后向混合溶液中缓慢滴加一定量的冰醋酸并剧烈搅拌 0.5 h 得淡黄色透明溶液甲; 将一定量的硝酸铈和硝酸镧溶解于去离子水和乙醇的混合溶液中 ( $\varphi$ , 1:1) 得溶液乙; 然后在剧烈搅拌下将 3 mL 溶液乙滴加到溶液甲中, 滴加完毕后继续搅拌 1.5 h, 得淡黄色透明溶胶。将上述溶胶转入微波合成反应器中处理 20 min (温度 100 °C、压力 10 atm), 所得白色沉淀依次经水洗、醇洗、真空干燥 (60 °C, 24 h)、研磨即可得镧铈掺杂的纳米  $TiO_2$  粉体。另外, 对比样品: 镧掺杂纳米  $TiO_2$  粉体、铈掺杂纳米  $TiO_2$  粉体以及纯纳米  $TiO_2$  粉体采用相同方法合成。

### 1.3 光催化剂的表征

粉体的物相结构采用日本岛津公司 XRD-7000 型全自动 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 鉴定,  $Cu K\alpha$  (Ni 滤波片滤波,  $\lambda = 0.15418$  nm), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 步长  $0.02^\circ$ , 扫描范围  $2\theta$ :  $20^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度  $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ; 粉体的电子结合能 (XPS) 采用美国 PE 公司 PH5400 型 X 射线光电子能谱仪探测, Mg  $K\alpha$  为激发源, 1253.6 eV, 激发功率为 250 W, 用 C(1s) 电子结合能 284.6 eV 进行误差校正; 粉体 UV-Vis 吸收光谱采用日本岛津公司 UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定, 扫描范围 200~800 nm, 标准  $BaSO_4$  参比。

### 1.4 光催化剂的活性评价

分别称取一定量的光催化剂 ( $1600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-3}$ ) 加入  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-3}$  的甲基橙溶液和实际工业废水 (卷烟厂蒸叶废水, 呈黄棕色, 有异味) 中并置于黑暗中搅拌 0.5 h 达到吸附解析平衡后, 将光降解体系置于自制的光解装置 (光源为 25 W 紫外灯) 和自然光下进行光照。每隔一定时间取样离心, 对于甲基橙溶液, 取上清液于甲基橙最大吸收波长 ( $\lambda_{\text{max}} = 463.2$  nm) 处测其吸光度, 根据光照前后溶液吸光度的变化, 计算甲基橙的降解率, 并以此来评价催化剂的光催化活性, 计算公式为:  $\eta = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\%$ , 其中,  $\eta$  为甲基橙降解率,  $A_0$  为光照前光解液的吸光度,  $A_t$  为光照时间  $t$  时光解液的吸光度。对于工业废水, 则取上清液测定其紫外-可见吸收光谱, 根据光照前后废水吸收光谱变化来测试废水中污染物的光催化降解情况, 并采用重铬酸钾法<sup>[20]</sup>测定废水的 COD 值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品 XRD 和 XPS 分析

图 1 为样品的 XRD 图。可见, 各样品衍射峰位置相同,

并与锐钛矿型  $TiO_2$  (PDF 卡片 4-477) 特征衍射峰位置一致, 可确认溶胶经微波处理后所得样品均为单一锐钛矿相  $TiO_2$ ; 稀土元素镧和铈掺杂后  $TiO_2$  特征衍射峰宽化, 强度明显降低。根据 Scherrer 公式<sup>[21]</sup>估算出样品的平均晶粒尺寸  $d_{\text{XRD}}$  分别为 24.4, 12.3, 10.1 和 9.9 nm; 由图 1 还可看出, 稀土元素镧和铈掺杂前后  $TiO_2$  特征衍射峰位置基本一致, 且没有出现稀土元素-钛复合氧化物的特征峰, 表明  $La^{3+}$  和  $Ce^{4+}$  并未进入  $TiO_2$  的晶格中替代  $Ti^{4+}$ , 而是以其氧化物形式存在, XRD 图中没有出现 La 和 Ce 氧化物的特征峰可能是由于氧化物单层分布在  $TiO_2$  粒子表面, 难以被 XRD 检测<sup>[22]</sup>。

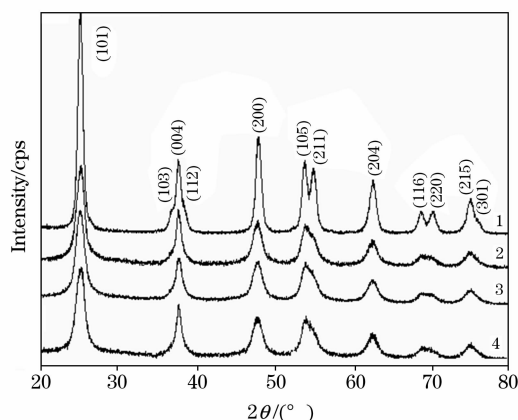


Fig. 1 XRD pattern of the samples

1:  $TiO_2$ ; 2: 0.04%Ce- $TiO_2$ ;

3: 2%La- $TiO_2$ ; 4: 2%La-0.04%Ce- $TiO_2$

图 2 为样品 (2%La-0.04%Ce- $TiO_2$ ) 的 XPS 图谱。从图 2(a) 可以看出,  $Ti(2p)$  出现对称性较好的双峰,  $Ti(2p_{1/2})$  和  $Ti(2p_{3/2})$  的屏蔽能量分别出现在 464.7 和 459.0 eV 处, 两者的结合能相差 5.7 eV, 表明样品中 Ti 元素以  $Ti(IV)$  形式存在<sup>[23]</sup>, 进一步证明所得样品为  $TiO_2$ 。

从图 2(b) 可以看出,  $La(3d)$  能谱由 4 个峰组成, 其中 857.2 和 852.8 eV 处的峰归属  $La(3d_{3/2})$  能谱峰, 839.4 和 835.6 eV 处的峰归属  $La(3d_{5/2})$  能谱峰。分析表明,  $La(3d_{3/2})$  和  $La(3d_{5/2})$  均表现为双峰, 即出现伴峰。  $La(3d)$  出现伴峰是由于  $La(3d_{3/2})$  和  $La(3d_{5/2})$  内壳层的电子电离后, 与 La 配位的氧 2p 价电子转移到 La 的 4f 空轨道上而引起  $La(3d)$  特征峰的劈裂<sup>[24]</sup>。图 2(b) 表明样品中有 La—O 键存在。

由图 2(c) 可观察到,  $Ce(3d)$  谱峰相对较弱, 表明样品表面 Ce 元素含量较低<sup>[25]</sup>。其中 881.8 eV 处的峰对应  $Ce(3d_{5/2})$  能谱峰, 可归属于  $Ce(IV)$  的特征峰, 表明样品中 Ce 元素以  $Ce(IV)$  形式存在。

另外, 样品 (2%La-0.04%Ce- $TiO_2$ ) 表面 O(1s) 峰较宽且不对称 [见图 2(d)], 经 Gaussian 分峰拟合得最大峰值分别为 529.69, 531.32 和 532.79 eV 的 3 个峰, 表明样品表面存在三种结合态的氧, 其中 529.69 eV 处的谱峰归属晶格氧特征峰<sup>[26-28]</sup>, 532.79 eV 处的弱峰对应于样品表面少量物理吸附  $H_2O$  的 O(1s) 峰, 而 531.32 eV 处的较强峰对应于样品表面吸附羟基中的 O(1s) 峰, 羟基的存在则是由于 La 和 Ce 掺

杂后样品表面存在大量的氧缺位所致<sup>[29]</sup>。

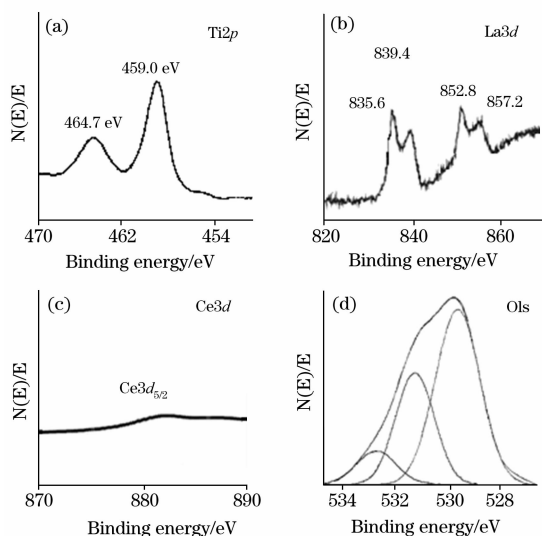


Fig. 2 XPS spectra of the samples(2%La-0.04%Ce-TiO<sub>2</sub>)

## 2.2 样品的 UV-Vis 吸收光谱

图 3 为样品的紫外-可见吸收光谱图。可见, 样品在 400 nm 以下均有连续宽化的吸收带, 其中在 330 nm 附近的吸收峰为六配位的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的特征峰<sup>[30]</sup>, 在 210~225 nm 之间的吸收峰则是由于氧配体与四配位的 Ti(IV) 离子之间的电荷转移所致<sup>[31]</sup>, 280 nm 处出现的肩峰是由于存在部分凝聚的 Ti—O—Ti 物种或孤立的 TiO<sub>x</sub> 物种<sup>[32]</sup>; 由图 3 还可以看出, 与纯 TiO<sub>2</sub> 相比, 镧掺杂、铈掺杂和镧铈共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 在紫外及近紫外区对光的吸收显著增强, 并能吸收部分可见光, 表明镧和铈掺杂后样品对光具有较高的吸收利用率。La(III) 自身是无色的, 在 200~1 000 nm 范围内无吸收, 掺杂后由于 La(III)—O 荷移跃迁而产生吸收使得纳米 TiO<sub>2</sub> 对光的吸收增强; 而 Ce(IV) 掺杂后纳米 TiO<sub>2</sub> 对光的吸收增强是由于 Ce(IV) *f*→*d* 跃迁以及 Ce(IV)—O 荷移跃迁所致<sup>[33]</sup>。

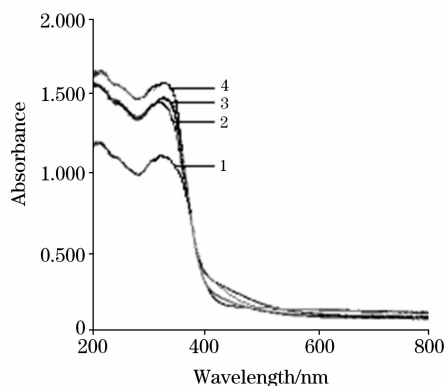


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of the samples

1: TiO<sub>2</sub>; 2: 0.04%Ce-TiO<sub>2</sub>;

3: 2%La-TiO<sub>2</sub>; 4: 2%La-0.04%Ce-TiO<sub>2</sub>

## 2.3 样品的光催化活性

### 2.3.1 样品光催化降解甲基橙的活性

图 4 和图 5 分别为 La 掺杂和 Ce 掺杂对纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解模型污染物甲基橙性能的影响。可以看出, 相比纯 TiO<sub>2</sub>, 镧掺杂或铈掺杂均能显著提高催化剂在自然光和紫外光下的光催化活性, 且 La 和 Ce 单独掺杂均有一最佳掺杂量, 二者的最佳掺杂浓度分别为 2% 和 0.04%。以此为依据, 我们进行 La 和 Ce 双元素掺杂的优化, 实验结果表明, 当 La 掺杂量为 2%, Ce 掺杂量为 0.04% 时, 催化剂 (2% La-0.04% Ce-TiO<sub>2</sub>) 的光催化活性相对最好。

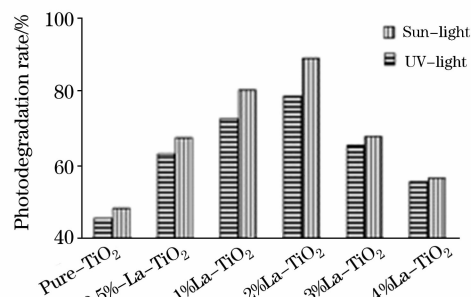


Fig. 4 Effect of La doping on the photocatalytic activity of the as-synthesized TiO<sub>2</sub>

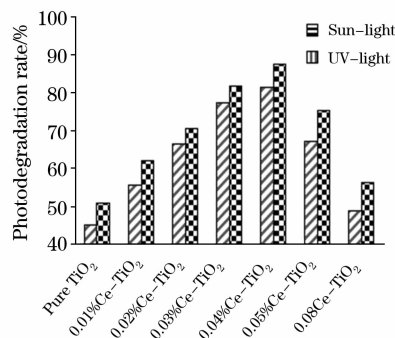


Fig. 5 Effect of Ce doping on the photocatalytic activity of the as-synthesized TiO<sub>2</sub>

银董红等<sup>[34]</sup>认为, 镧系离子的能级位于 TiO<sub>2</sub> 的禁带能级之间, 可捕获光生电子和空穴而使其有效地分离, 可提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。由样品的 XPS 分析知, 掺杂的 Ce 以 Ce(IV) 形式存在, 由于 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 的还原电势为 1.8 eV, 在紫外光照射下, 掺杂的 Ce(IV) 容易捕获光生电子成为 Ce(III), 使光生电子-空穴对复合的概率大大减小, 从而提高 TiO<sub>2</sub> 催化剂的光催化活性<sup>[35]</sup>; 此外, XPS 分析还表明, La 和 Ce 掺杂后纳米 TiO<sub>2</sub> 表面存在大量的氧缺位, 其可成为光生电子的捕获中心, 有利于提高光催化活性<sup>[36]</sup>; 样品的 UV-Vis 吸收光谱说明, La 和 Ce 掺杂后纳米 TiO<sub>2</sub> 在其吸收带内对光的吸收明显增强, 并能吸收部分可见光, 这也是其光催化活性提高的另一重要原因。上述分析表明, 适量 La 和 Ce 掺杂后纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的提高是光生电子和空穴分离效率提高及催化剂光利用率提高等因素综合作用的结果。当 La 和 Ce 的掺杂量过大时, 掺杂离子的能级是连续的, 自身没有光催化活性, 过多的掺杂离子沉积在 TiO<sub>2</sub> 表面阻碍了光催化反应的进行, 使催化剂的光催化活性降低。

### 2.3.2 样品光催化降解卷烟厂蒸叶废水的性能

图 6 为卷烟厂蒸叶车间废水光催化降解前后的 UV-Vis 吸收光谱图。从中可看出, 自然光照 15 h 后蒸叶废水的降解情况差异很大, 相比之下, La 和 Ce 双掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  (2% La-0.04% Ce- $\text{TiO}_2$ ) 光催化剂对实际工业废水的降解表现出了较高的光催化活性, 废水在 250~300 nm 之间的强吸收峰消失, 且无新吸收峰出现, 说明废水中的有色污染物降解较完全, 外观上废水黄棕色褪去, 颜色接近纯水且异味消失。

图 7 为不同光源下, 以 2% La-0.04% Ce- $\text{TiO}_2$  为光催化剂, 卷烟厂蒸叶车间废水降解前后的 UV-Vis 吸收光谱图。

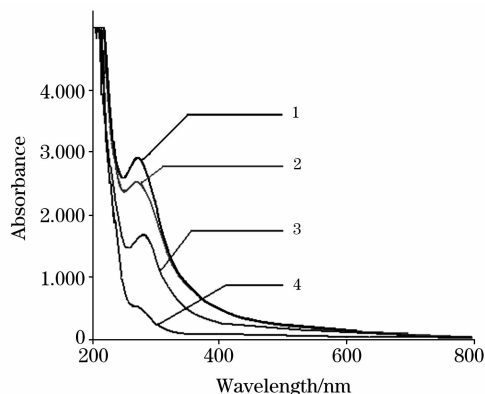


Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of wastewater before and after photodegradation under the irradiation of sun's ray

1: Wastewater; 2:  $\text{TiO}_2$ ; 3: 2% La- $\text{TiO}_2$ ; 4: 2% La-0.04% Ce- $\text{TiO}_2$

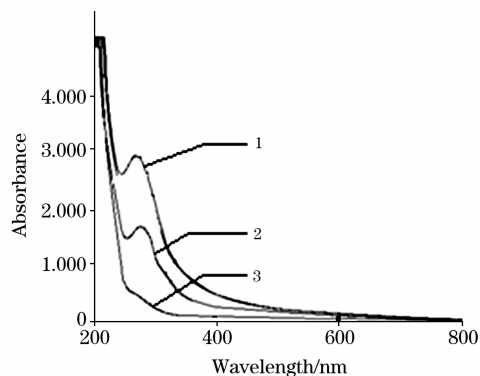


Fig. 7 UV-Vis absorption spectra of wastewater before and after photodegradation under the irradiation of different light resource

1: Wastewater; 2: Ultraviolet radiation; 3: Sun's ray

可见, 相同实验条件下, 废水在自然光下降解效果更好。

图 8 和表 1 分别为自然光下, 以 2% La-0.04% Ce- $\text{TiO}_2$  为光催化剂, 卷烟厂蒸叶废水降解过程中的 UV-Vis 吸收光谱和 COD 去除率。可以看出, 随着光照时间的延长, 废水位于 250~300 nm 之间的吸收峰强度不断减弱, 说明废水中的有色污染物浓度不断降低, 当光照时间延长到 15 h 时, 废水对光的吸收已经非常弱, 经检测 COD 去除率为 86.11%, 已经达到工业废水的排放标准。其后继续延长光照时间则废水吸收光谱变化不大。

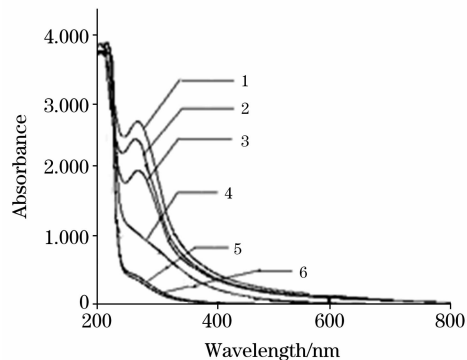


Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of wastewater during photodegradation under the irradiation of sun's ray

1: Wastewater; 2: 1 h; 3: 5 h; 4: 10 h; 5: 14 h; 6: 15 h

Table 1 COD removal of the wastewater

Irradiation time/h	0	1	5	10	14	15
COD Removal/%	—	10.09	40.23	76.47	85.98	86.11

## 3 结 论

采用溶胶-微波法合成了 La 和 Ce 双稀土元素掺杂的锐钛矿相纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂, 采用 XRD, XPS 及 UV-Vis 等测试手段对其进行了表征, 所得谱学规律与成因探讨为研究  $\text{TiO}_2$  纳米材料的谱学特性提供了有价值的信息。微波法具有反应速度快、效率高、过程能耗少、制备条件温和等优点, 可望成为一种制备纳米  $\text{TiO}_2$  半导体材料的新技术。实验所得 La 和 Ce 共掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  (2% La-0.04% Ce- $\text{TiO}_2$ ) 光催化剂在自然光照下光催化氧化处理卷烟厂蒸叶车间废水, 效果较好, 具有一定的应用潜力。

## 参 考 文 献

- [1] Fujihira M, Satoh Y, Osa T. Bull. Chem. Soc. of Japan, 1982, 55: 666.
- [2] Jonathan R, Stromberg, Joshua D, et al. Nano Lett., 2006, 6: 1284.
- [3] Gouvea C A K, Wypych F, Moraes S G, et al. Chemosphere, 2000, 40: 433.
- [4] Byrne J A, Eggins B R, Brown N M D, et al. Appl. Catal. B: Environ., 1998, 17(1-2): 25.
- [5] Chen J, Ollis D F, Rulkens W H, et al. Water Res., 1999, 33: 669.
- [6] Linkous C A, Carter G, Locuson D B, et al. Environ. Sci. & Technol., 2000, 34: 4754.
- [7] Konstantinou I K, Sakellariades T M, Sakkas V A, et al. Environ. Sci. & Technol., 2001, 35: 398.
- [8] Weng C C, Chen C P, Ting C H, et al. J. Chem. Mater., 2005, 17: 3328.

- [9] ZHONG Chao-yang, PAN Hai-bo, GUO Long-fa, et al(钟超阳, 潘海波, 郭龙发, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(11): 2329.
- [10] ZHENG Huai-li, ZHANG Jun-hua, LI Hong, et al(郑怀礼, 张峻华, 李宏, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 2065.
- [11] Premkumar J. Chem. Mater., 2004, 16: 3980.
- [12] Zhao Wei, Ma Wanhong, Chen Chuncheng, et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 4782.
- [13] HE Chao, YU Yun, Andre LARBOT, et al(何超, 于云, Andre LARBOT, 等). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2003, 18(2): 457.
- [14] ZHANG Jun-ping, WANG Yan, QI Hui-xin(张俊平, 王艳, 戚慧心). Journal of Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2002, 20(5): 478.
- [15] Lin J, Yu J C. J. Photochem. & Photobiol. A: Chem., 1998, 116: 63.
- [16] Galema S A. Chem. Rev., 1997, 97: 233.
- [17] Cao H L, Gong Q, Qian X F, et al. Crystal Growth & Design, 2007, 7: 425.
- [18] Zhang X H, Xie S Y, Jiang Z Y, et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 10114.
- [19] LIU Xin, LIU Fu-tian, ZHANG Ning, et al(刘鑫, 刘福田, 张宁, 等). Journal of Ceramics(陶瓷学报), 2007, 28(2): 104.
- [20] XI Dan-li, SUN Yu-sheng, LIU Xiu-ying(奚旦立, 孙裕生, 刘秀英). Environmental Monitoring(环境监测, 修订版). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 1995.
- [21] Zachariasen W H. Theory of X-ray Diffraction in Crystals. New York: John Wiley & Sons Inc, 1945.
- [22] Li F B, Li X Z, Hou M F, et al. Appl. Catal. A, 2005, 285: 181.
- [23] Wagner C, Muilnberg G. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1979, 68.
- [24] Signorelli A J, Hayes R G. Phys. Rev. B, 1973, 8: 81.
- [25] Dai H X, Ng C F, Au C T. J. Catal., 2001, 199: 177.
- [26] Jason F W, Car B H. J. Phys. Chem., 1994, 98: 8519.
- [27] Hammond J S, Garenstroom S W, Winograd N. Anal. Chem., 1975, 42: 2193.
- [28] Bukhtiyarov V I, Kaichev V V, Prosvirin I P. J. Chem. Phys., 1999, 111: 2169.
- [29] Natile M M, Glisenti A. Chem. Mater., 2003, 15: 2502.
- [30] Ding Z, Zhu H Y, Greenfiel P F, et al. Journal of Colloid & Interface Science, 2001, 238: 267.
- [31] Hua Z L, Shi J L, Zhang W H, et al. Mater. Lett., 2002, 53(4-5): 299.
- [32] Jing H, Guo Z Y, Ma H, et al. Journal of Catalysis, 2002, 212: 22.
- [33] Claude B, Ahmed B, Claude L J. J. Phys. Chem., 1994, 98: 6392.
- [34] CHEN En-wei, YIN Dong-hong, SONG Hui-juan, et al(陈恩伟, 银董红, 宋慧娟, 等). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2006, 27(4): 344.
- [35] WU Yu-cheng, CHEN Ting-song, XIE Ting, et al(吴玉程, 陈挺松, 解挺, 等). Journal of Functional Materials(功能材料), 2005, 36(1): 124.
- [36] Litter M I. Appl. Catal. B, 1999, 23(2-3): 89.

## La-Ce-Codoping Nano-Titania Photocatalyst: Preparation Via Microwave-Assisted Sol Process, Spectroscopy Characterization and Photocatalytic Activity

GUO Li<sup>1</sup>, WANG Dan-jun<sup>1</sup>, LI Dong-sheng<sup>1\*</sup>, FU Feng<sup>1</sup>, PU Yong<sup>1</sup>, YAN Hong-tao<sup>2</sup>

1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Yan'an University, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Yan'an 716000, China

2. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China

**Abstract** La-Ce codoping nano-TiO<sub>2</sub> catalyst was prepared by microwave-assisted sol process with TBT and distilled water as forerunner body, ethanol as solvent and glacial acetic acid as inhibitor. The prepared samples were characterized by using XRD, XPS and UV-Vis techniques. Results of structural characterization indicated that the prepared samples were all pure anatase phase nano-TiO<sub>2</sub> and their diffraction peak broadened obviously after La and Ce doping. Results of XPS analysis revealed that La—O bond existed in the samples and many oxygen vacancies were produced on the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles after La and Ce codoping. UV-Vis absorption spectra demonstrated that the prepared samples had strong and wide absorption band between

200 and 400 nm and the absorption intensity increased after La and Ce doping because of La(III)—O charge-transfer transition, Ce(IV)  $f \rightarrow d$  transition and Ce(IV)—O charge-transfer transition. Photocatalytic experiment results showed that the titanium dioxide's photocatalytic activity increased obviously after La and Ce codoping. The optimal parameters for the preparation were obtained by adjusting the mole ratio of La and Ce in photocatalysts. When the doping amount of La and Ce was 2% and 0.04% respectively, the prepared sample exhibited high photocatalytic activity, the decoloration ratio of methyl orange solution was above 90%, and COD removal of cigarette factory wastewater was 86.11%.

**Keywords** Nano-titanium dioxide; La-Ce-codoping; Microwave-assisted sol process; Photocatalytic activity

\* Corresponding author

(Received Apr. 26, 2008; accepted Jul. 28, 2008)

---

(上接 2184 页)

13-17 2009 Materials Research Society Spring Meeting,  
San Francisco, CA;

Contact: Materials Research Society, 506 Keystone Drive, Warrendale, PA 15086-7573; Tel. (724) 779-3003, Fax: (724) 779-8313;

E-mail: info@mrs.org

Web site: [http://www.mrs.org/s\\_mrs/index.asp](http://www.mrs.org/s_mrs/index.asp)

13-17 SPIE Defense, Security, and Sensing 2009,  
Orlando, FL;

Contact: SPIE, P. O. Box 10, Bellingham, WA 98227-0010; Tel. (360) 676-3290, or (888) 504-8171, Fax: (360) 647-1445;  
E-mail: meetinginfo@SPIE.org

Web site: <http://spie.org/defense-security-sensing.xml>

19-23 Third International Congress on Operando Spectroscopy (Operando-III): Recent Developments and Future Perspectives in Spectroscopy of Working Catalysts,

Rostock-Warnemünde, Germany;

Contact: Secretariat: Operando III, Leibniz-Institut für Katalyse, an der Universität Rostock, Albert-Einstein-Strasse 29 a, D-18059 Rostock, Germany; Tel. 49 (0)381 1281 169, Fax: 49 (0)381 1281 51169;

E-mail: [operando@catalysis.de](mailto:operando@catalysis.de)

Web site: <http://www.catalysis.de/operando>

26-30 Fourier Transform Spectroscopy Meeting,

Vancouver, British Columbia, Canada;

Contact: OSA Customer Services, Tel. (202) 416-1907, Fax: (202) 416-1096;

E-mail: [custserv@osa.org](mailto:custserv@osa.org)

Web site: <http://www.osa.org/meetings/topicalmeetings/FTS/>

### May 2009

31-June 4 ASMS 2009 - 57th ASMS Conference on Mass Spectrometry,  
Philadelphia, PA;

Contact: American Society for Mass Spectrometry, 2019 Galisteo St., Building I-1, Sante Fe, NM, 87505; Tel. (505) 989-4517, Fax: (505) 989-1073;

E-mail: [office@asms.org](mailto:office@asms.org)

Web site: <http://www.asms.org/>

(下转 2203 页)