

稀土掺杂二氧化钛纳米材料研究进展

付裕, 章启军, 吴玉锋*

(北京工业大学循环经济研究院, 北京 100124)

摘要:总结了稀土元素对二氧化钛掺杂改性机理, 对不同稀土掺杂二氧化钛提高其光催化性能的研究进行整理综述, 并为进一步研究方向提出了建议。

关键词:二氧化钛; 稀土; 掺杂; 光催化

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)03-0024-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.006

Recent progress of rare earth elements doped titanium dioxide

FU Yu, ZHANG Qi-jun, WU Yu-feng*

(Institute of Recycling Economy, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The mechanism of rare earth elements doped TiO₂ is described. The research progress of improving photocatalytic performance of TiO₂ by doping with different rare earth elements is reviewed. Some suggestions for further researches in the future are also proposed.

Key words: TiO₂; rare earth; doping; photocatalysis

随着科学技术的迅速发展, 环境污染和能源危机成为人们日益关注的两大问题。纳米 TiO₂ 作为一种光催化材料在有效降解有机污染物方面具有较为广泛的应用。

大量研究表明, TiO₂ 化学与生物性能稳定, 具有良好的抗光腐蚀性, 以及较高的光催化活性, 使之对很多有机污染物吸附较强, 催化氧化活性较高, 而且其廉价易得, 无毒无害, 是目前公认的最有潜在应用价值的半导体光催化剂。

然而, TiO₂ 光催化剂在实际应用中仍然存在一些问题。首先, TiO₂ 带隙较宽(3.23 eV), 仅紫外光区域能够进行光吸收, 而紫外光在自然光中的相对能量仅占 3%~5%, 故对太阳能的利用率很低; 另一方面, 光催化的带隙较宽, 只能被波长较短的紫外光($\lambda < 387.5$ nm) 激发, 光激发产生的电子与空穴容易复合, 导致光量子效率很低, 极大地限制了 TiO₂ 的应用范围^[1]。

针对这些问题, 国内外研究人员对 TiO₂ 改性方法进行深入研究并对其进行深入的探索。本文中简要介绍了稀土掺杂 TiO₂ 的光催化机理, 并着重介绍了稀土单掺杂及共掺杂 TiO₂ 的研究近况。

1 稀土掺杂二氧化钛的光催化机理

(1) 细化晶粒, 阻碍晶粒长大

晶粒尺寸是影响光催化活性的一个重要因素。晶粒尺寸越小, 催化剂的比表面积越大, 对有机物的吸附能力也就越强, 其表面光生载流子的数量增多, 内部的光生载流子到达催化剂表面的时间缩短, 有利于电子-空穴对的复合速率降低^[2]。稀土元素掺杂进入 TiO₂, 抑制晶粒生长, 同时导致 TiO₂ 晶格产生畸变, 从而达到控制晶粒尺寸的目的。

(2) 抑制锐钛矿相向金红石相转变

TiO₂ 的晶型分为 3 种—锐钛矿相、金红石相、板钛矿相。相关研究显示, 板钛矿相结构极不稳定, 故 TiO₂ 通常为锐钛矿相或金红石相。而金红石相结构稳定, 缺陷少, 容易使电子-空穴对复合, 且在高温(通常 > 700℃) 下才能获得。而锐钛矿相缺陷和位错较多, 从而产生较多的氧空位来捕获电子, 故具有较高的活性^[3]。稀土元素的掺入能不同程度地抑制锐钛矿相向金红石相转变, 以获得较高的光催化活性。

(3) 降低光生电子-空穴对的重组率, 减小 TiO₂

收稿日期: 2015-08-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21306004); 北京市科技新星计划项目(Z1511000003150141); 资源环境与循环经济交叉学科项目(033000541214001); 北京工业大学第 13 届研究生科技基金项目(ykj-2014-10982)

作者简介: 付裕(1990-), 女, 硕士生; 吴玉锋(1980-), 男, 博士, 教授, 研究方向为资源节约与循环利用, 通讯联系人, 010-67396234, xunhuan3r@126.com。

带宽

稀土元素的引入能形成活捕获中心,低于 Ti^{4+} 价态的离子俘获空穴,反之俘获电子,以分离电子-空穴对,降低其重组率。不同的元素掺杂能级不同,稀土元素的掺杂引入杂质能级到 TiO_2 禁带中,降低禁带宽度,扩展吸收光谱响应范围,增加其光催化区域,故光催化活性提高^[4]。

2 稀土元素单掺杂二氧化钛

近些年来,人们对单稀土元素掺杂 TiO_2 进行了广泛的研究,稀土离子具有 4f 电子结构,特殊的电子层结构及较大的电子半径。掺杂后会引起 TiO_2 的晶格产生畸变,形成氧空位,减小 TiO_2 带隙宽度,降低光生电子-空穴对的复合几率,对光催化活性产生影响。以下主要介绍了 Y、La、Ce 以及其他稀土元素掺杂 TiO_2 的相关研究。

2.1 Y 元素掺杂二氧化钛

石佳光^[5]采用浸渍提拉法制备钇掺杂二氧化钛。研究表明,钇掺杂后的 TiO_2 样品以锐钛矿相形式存在,说明钇的掺杂抑制了晶型的转变。且 Y- TiO_2 薄膜的吸收边界发生红移,吸光度增强。在 500℃ 热处理后, Y- TiO_2 薄膜具有优异的光催化

活性。

Niu 等^[6]以 Y_2O_3 为原料,采用溶胶-凝胶法制备 Y- TiO_2 ,并对其相关性能进行表征。研究表明,钇的掺杂细化了 TiO_2 晶粒,抑制其由锐钛矿相向金红石相转变,并且降低了光生电子-空穴对的重组率,使吸收边界发生红移, Y- TiO_2 的光催化性能明显增加。经过 70 min 的紫外光照射,掺杂量为摩尔分数 1.5% 的 Y- TiO_2 对甲基橙的降解率能达到 99.8%。刘健梅等^[7]以 $Y(NO_3)_3$ 为原料,用相同的方法制备了 Y- TiO_2 粉体。结果表明,钇的掺杂抑制了锐钛矿相二氧化钛向其他晶型转变,将 TiO_2 在可见光区域的响应光谱范围扩宽,延长了光生电子和空穴的复合时间;掺杂量为摩尔分数 0.6% Y- TiO_2 在 500℃ 经过 4 h 的煅烧,在普通日光灯的照射下, Y- TiO_2 对亚甲基蓝的降解率达 97.32%。

Wu 等^[8]以废弃荧光粉为钇掺杂源,使用溶剂热法制备了 Y- TiO_2 薄膜。研究表明,部分 Y^{3+} 取代了部分 Ti^{4+} 增加了氧空位,所制得的 Y- TiO_2 薄膜比表面积较大,孔容积高,锐钛矿相的稳定性高,故光催化活性提高。王瑞芬等^[9]采用水热法制备了 Y- TiO_2 。研究表明,钇的掺杂阻碍了 TiO_2 晶粒的长大,阻碍晶型由锐钛矿相向金红石相转变,且由于钇

(上接第 23 页)

[15] Zheng Yi, Pan Zhongli, Zhang Ruihong. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production[J]. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2009, 2(3): 51-68.

[16] Gáspár Melinda, Kálmán Gergely, Réczey Kati. Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production[J]. Process Biochem, 2007, 42(7): 1135-1139.

[17] Zhu Jiying, Wan Caixia, Li Yebo. Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment[J]. Bioresource Technol, 2010, 101(19): 7523-7528.

[18] 宋籽霖, 孙雪文, 杨改河, 等. 不同温度下氢氧化钠预处理对玉米秸秆甲烷产量的影响[J]. 化工学报, 2014, 65(5): 1876-1882.

[19] Hartmann H, Angelidaki I, Ahring B K. Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration[J]. Water Science & Technology, 2000, 41(3): 145-153.

[20] Song Zi Lin, Yang Gai He, Guo Yan, et al. Comparison of two chemical pretreatments of rice straw for biogas production by anaerobic digestion[J]. Bioresources, 2012, 7(3): 3223-3236.

[21] 杨懂艳, 李秀金, 庞云芝, 等. 氯化预处理参数对麦秸厌氧消化产气性能的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, (1): 185-190.

[22] 王欢, 郭瓦力, 王洪发, 等. 玉米秸秆酸水解制糖新工艺[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(35): 11603-11605.

[23] Monlau Florian, Latrille Eric, Costa Aline Carvalho Da, et al. Enhancement of methane production from sunflower oil cakes by dilute acid pretreatment[J]. Appl Energ, 2013, 102(2): 1105-1113.

[24] Antonopoulou G, Stamatelatou K, Lyberatos G. Exploitation of rapeseed and sunflower residues for methane generation through anaerobic digestion; The effect of pretreatment[J]. Ibic International Conference on Industrial Biotechnology, 2010, 20(1): 253-258.

[25] Zheng Y, Zhao J, Xu F Q, et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2014, 42(4): 35-53.

[26] Akhand M M, Méndez Blancas A. Optimization of NMMO pretreatment of straw for enhanced biogas production[D]. Borås; University of Borås, 2012.

[27] Zheng Yi, Zhao Jia, Xu Fuqing, et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production[J]. Prog Energ Combust, 2014, 42(4): 35-53.

[28] Mackul'ak Tomáš, Proušek Josef, Švorc L'ubomír, et al. Increase of biogas production from pretreated hay and leaves using wood-rotting fungi[J]. Chemical Papers, 2012, 66(7): 649-653.

[29] Nkemka Valentine Nkongndem, Murto Marika. Biogas production from wheat straw in batch and UASB reactors; The roles of pretreatment and seaweed hydrolysate as a co-substrate[J]. Bioresource Technol, 2013, 128(1): 164-172.

[30] 张婷. 超声波与稀碱法联合预处理对秸秆厌氧发酵产沼气的影
响[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2009. ■

的掺杂改变了基团间的作用力,致使掺杂后的 TiO_2 的吸收峰变宽。 Y-TiO_2 光催化性能增加。实验表明,当 Y^{3+} 的掺杂量为摩尔分数 1.5% 时,光催化最好,对甲基橙的降解率可达 85%。

2.2 La 元素掺杂二氧化钛

Wang 等^[10]采用溶胶-凝胶法制备了 La-TiO_2 。研究表明,La 的掺杂阻碍 TiO_2 晶粒生长,同时还能抑制 TiO_2 粒子的团聚,增加其比表面积,从而提高其光催化性能。谢英娜等^[11]采用同样的方法制备了 La-TiO_2 。结果表明,La- TiO_2 的晶型为锐钛矿相,La³⁺ 主要形成氧化物,还有一部分以 Ti-O-La 键形式存在。La³⁺ 的掺杂减缓了电子-空穴对的复合率,光催化活性得到显著提高。当掺杂量为摩尔分数 1.0% 时,其对甲基橙的降解率超过 85%。

Meksi 等^[12]采用水热法制备了 La-TiO_2 。研究显示,La 的掺杂阻碍了 TiO_2 晶粒团聚及生长,抑制锐钛矿相转变,有利于形成氧空位,并通过限制光生电子-空穴对复合速率增加其寿命。Zhang 等^[13]采用溶胶-水热法制备了 La-TiO_2 。电子顺磁共振和比表面分析表明,在比表面积没有变化的前提下,La 的掺杂提供了高密度的氧空位,并且(101)晶面更容易产生氧空位。

魏贵明^[14]用共沉淀法制备了 La-TiO_2 光催化材料。实验结果表明,La 的掺杂导致二氧化钛的带隙变窄,吸收边界发生红移。当离子量为 0.5 mL,掺杂量为摩尔分数 5% 时 TiO_2 对甲基橙的降解效果最好,降解率可达 98.73%。

2.3 Ce 元素掺杂二氧化钛

闫加磊等^[15]采用溶胶-凝胶法制备铈掺杂二氧化钛,并设计 $L_9(3^4)$ 正交实验研究不同条件对 Ce- TiO_2 的结构及表面特征的影响。研究表明,铈掺杂能够改善纳米二氧化钛的光催化抗菌性能。

Rapsomanikis 等^[16]采用溶胶-凝胶法在玻璃载体上制备 Ce- TiO_2 薄膜。研究表明,Ce 的掺杂有效降低了 TiO_2 纳米晶的尺寸,增加颗粒的表面积,有效拓宽了可见光区域,降低了电子-空穴对的重组合率,提高了 TiO_2 的光催化活性。丁志杰等^[17]以钛酸四丁酯为钛源,采用溶胶-凝胶法制备了掺铈的纳米 TiO_2 ,并对材料进行相关表征。研究表明,铈的掺杂能降低二氧化钛中电子-空穴对的复合率。掺铈量为摩尔分数 3% 时,纳米 TiO_2 的光催化活性最高。

Lee 等^[18]采用浸渍法在不同的煅烧温度下制备了掺杂量为质量分数 10% 的 Ce- TiO_2 。研究表

明,催化活性取决于 Ce 的存在形式,依赖于 Ce 的氧化态。当煅烧温度小于 500℃ 时,Ce 以氧化物形式存在,在 400℃ 时 Ce- TiO_2 催化剂对 NH_3 的转化率最高,350℃ 时对 N_2 的转化率最大。这是由于分散性好的 CeO 中存在大量的 Ce^{4+} ,以及由于 CeO_2 和 TiO_2 之间较弱的相互作用产生的高流动性的晶格氧共同作用完成的。

Matějová 等^[19]采用溶胶-凝胶法制备了 Ce- TiO_2 。研究表明,摩尔分数 3% 的 Ce^{4+} 掺入到锐钛矿相二氧化钛中抑制了晶粒生长,同时导致晶格畸变,体积膨胀。而掺杂量超过摩尔分数 5% 时,晶格达到饱和,开始有 CeO_2 形成。对于摩尔分数 0.28% 的 Ce- TiO_2 ,电子和空穴有所需的点位光催化还原 CO_2 ,而大于摩尔分数 3% 掺杂量的 Ce- TiO_2 的电子能量低于 H^+ 的还原电位,光催化性能降低。研究还发现,Ce 的掺杂将光谱响应转移到可见光区域。

2.4 其他稀土元素掺杂二氧化钛

Joanna 等^[20]采用溶胶-凝胶法制备了 Yb- TiO_2 ,并通过 XRD、XPS 手段等对其性能进行表征。研究表明,锐钛矿相二氧化钛相对于其他晶型具有更高的光催化性能,稀土离子掺杂后,其比表面积增加,达到 125 m^2/g ,Yb 的掺杂还拓宽了可见光区域。Yb 在 TiO_2 中以氧化物形式存在,且 Yb 的掺杂量为摩尔分数 1% 时,在可见光下,对苯酚照射 3 h,光催化性能最佳,降解率能达到 89%。梁春华^[21]采用此法制备不同掺杂量的 Er- TiO_2 ,并对其相关性能的表征。研究表明,所制备的 Er- TiO_2 晶型为锐钛矿相型。Er³⁺ 能捕获电子、空穴,抑制光生电子-空穴对的复合。当铈离子的掺杂用量为摩尔分数 1.2% 时,对甲胺磷农药的降解作用最佳。Li 等^[22]采用相同方法制备了 Nd- TiO_2 。通过研究,Nd³⁺ 的掺入增加了光催化剂的吸附能力,并且有利于电子-空穴对的分离。这是由于在 Nd- TiO_2 表面的 Ti^{3+} 和电子在倒带与缺陷之间转移增加了光催化剂的活性。

石佳光^[5]采用浸渍提拉法制备 Nd- TiO_2 ,研究表明,Nd 掺杂明显抑制锐钛矿相向金红石相的转变。当热处理温度为 600℃ 时,薄膜中的锐钛矿相增加,且当镧掺杂量为质量分数 0.1% 时,其捕获中心有效降低空穴-电子对的复合率,光催化性能更佳。

董玉涛等^[23]通过超声辅助法合成了不同掺杂量的 Dy- TiO_2 空心球,并对其进行了相关性能的表

征。研究表明,镉离子的掺杂使二氧化钛晶格发生畸变,随着掺杂量增加,晶格畸变越严重。研究还发现,由于镉离子寿命长,发射能较高,带隙宽度大,当镉的掺杂量在摩尔分数0~2.05%,随着掺杂量的增加,相应发射峰强度随之增大。

Tobaldi等^[24]通过固相反应制备了Eu-TiO₂。结果显示,Eu的掺杂使更多的羟基基团附着在催化剂表面,使其具有较高的比表面积,相对于未经处理的Degussa P25制备的TiO₂,光催化活性大大提高。

孙莉等^[25]采用阳极氧化法制备了Gd-TiO₂纳米管阵列,并研究了其光催化降解制药废水的性能。结果表明,将Gd³⁺以一定比例掺入TiO₂中,经过450℃煅烧5h后,对制药废水的降解率达97.41%,且该催化剂的稳定性好,可重复使用。

3 稀土-稀土元素共掺杂二氧化钛

稀土元素单掺杂二氧化钛能够有效提高光催化活性,然而也存在一些限制,如一些掺杂离子进入二氧化钛,成为电子-空穴对的复合中心,降低了二氧化钛在紫外光下的活性等。为了进一步增强二氧化钛的光催化性能,共掺杂引起人们的关注。共掺杂中,元素之间的协同反应有利于吸收可见光的及分离电子-空穴对,弥补单掺杂中的不足^[26]。本文中着重介绍稀土-稀土元素共掺杂二氧化钛。

叶芬^[3]采用溶胶-凝胶法制备Sm/Gd-TiO₂和Sm/Y-TiO₂光催化剂。在Sm/Gd-TiO₂研究中,Sm³⁺能提高TiO₂对光量子的利用率,是由于将吸收的可见光传递给TiO₂,而Gd³⁺进入晶格引入新的杂质能级以降低电子-空穴对的复合率,从而提高光催化性能。在Sm/Y-TiO₂研究中,Sm³⁺和Y³⁺附在TiO₂表面抑制晶粒长大,并将吸收的光量子传递给TiO₂,使其吸附作用增强。

Shi等^[27]采用溶胶-凝胶法,在加入杂多酸条件下制备了La/Ce-TiO₂,并通过XRD、BET、UV-vis DRS等对其性能结构等进行表征。研究表明,稀土离子的共掺杂以及与二氧化钛之间的协同作用有利于有效抑制光生电子-空穴对的复合,克服低量子效率的限制,从而增加光催化活性。

Joanna等^[28]采用溶胶-凝胶法分别制备了Nd/Er-TiO₂、Nd/Eu-TiO₂、Eu/Ho-TiO₂3种共掺杂二氧化钛。研究表明,稀土元素在二氧化钛中以RE₂O₃形式存在。在可见光下,对于苯酚的降解,Eu/Ho-TiO₂比P25粉制备的TiO₂表现出最高的光催化性能,而在苯酚和醋酸降解反应中,Nd/Eu-

TiO₂在3种共掺杂二氧化钛中表现出最高的活性。作用光谱的分析表明,稀土掺杂在可见光420~450nm范围内活性较高。Joanna等^[20]还使用相同的方法制备了Eu/Yb-TiO₂。研究表明,共掺杂离子的加入增加了二氧化钛晶体结构的氧空位和表面缺陷,拓展了可见光响应范围,从而增加了光催化效果。

Chai等^[29]采用超声水热法制备了Gd/La-TiO₂纳米管。研究表明,La和Ga的稀土氧化物被Ti⁴⁺取代,造成了充足的氧的空穴和表面缺陷,加速了光生电子-空穴对的分离以及对罗丹明B的降解。光催化效果增强的另外一个原因是,电子和氧空位结合所激发的低于二氧化钛导带的能级的形成降低了Gd/La-TiO₂纳米管的激发能。实验结果表明,当煅烧温度为500℃时,Gd/La-TiO₂纳米管能获得较好的光催化性能。

4 结论

TiO₂光催化剂拥有较高的化学稳定性和催化活性,应用于多种有毒有机污染物的降解,均取得了较为满意的效果。TiO₂可以利用太阳能将有机物彻底氧化,因而是一种具有应用前景的方法,但是由于TiO₂具有较宽的禁带宽度,光生电子与空穴容易复合,并且存在流失率高和不易重复利用等问题,极大地制约了TiO₂光催化剂的工业化应用。因此,如何提高光效率,尤其是高效利用太阳光或可见光的研究,如何抑制电子-空穴对的复合,提高光催化效率,如何制备出具有选择性氧化能力的催化剂等成为未来研究的重点。

(1)通过掺杂稀土元素提高TiO₂光催化性能,可供选择的掺入元素很多,其中关于轻稀土元素掺杂的研究更为广泛,但不同的掺杂浓度及不同的制备条件,都会影响TiO₂光催化性能,掺杂元素及其掺杂工艺都仍有待进一步优化。

(2)2种稀土元素共掺杂相比单一稀土元素更能提高TiO₂光催化性能,目前已知的机理为共掺杂中2种稀土元素的协同作用有助于克服低量子效率的限制和避免光降解反应在光催化剂表面进行,但不同的掺杂元素及不同掺杂浓度配比,都会影响TiO₂的光催化效果。不同掺杂元素的协同作用机理尚不明确,还有待深入研究。

(3)经过掺杂的TiO₂可能只对某种特殊结构的有机物有特异性的催化效果,这极大地制约TiO₂的可使用性,如何在维持TiO₂光催化性的同时,实现

它对多种有机物的催化效果,也是今后亟待解决的问题之一。

(4) 目前研究还停留在实验阶段,没有统一的技术评定标准,表征的手段不同,制备方法也各异,制备条件也不同,难以评定结果的优劣,为真正实现纳米技术产业化,还需在原料选择、制备方法等方面做进一步的优化。

参考文献

- [1] 江学良, 吉钰纯, 范一泓, 等. 钇掺杂有序多孔 TiO₂ 薄膜的制备与可见光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2012, (4): 555 - 561.
- [2] 滕文生. 钇掺杂二氧化钛纤维的制备及光催化性能研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2012.
- [3] 叶芬. 稀土掺杂纳米 TiO₂ 制备、结构与光催化性能[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [4] 柴瑜超, 林琳, 赵斌, 等. 稀土掺杂二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(1): 38 - 43 + 65.
- [5] 石佳光. 稀土掺杂对二氧化钛薄膜性能影响的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
- [6] Niu X S, Li S J, Chu H H, *et al.* Preparation, characterization of Y³⁺-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activities for methyl orange degradation[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(3): 225 - 229.
- [7] 刘健梅, 段萍, 朱忠其, 等. Y-TiO₂ 光催化剂的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2014, 45(12): 12060 - 12064.
- [8] Wu Y F, Zhang Q J, Yin X F, *et al.* Template-free synthesis of mesoporous anatase yttrium-doped TiO₂ nanosheet-array films from waste tricolor fluorescent powder with high photocatalytic activity[J]. RSC Advances, 2013, 3(25): 9670 - 9676.
- [9] 王瑞芬, 王福明, 杜强, 等. 钇掺杂纳米 TiO₂ 的制备及其降解甲基橙研究[J]. 内蒙古科技大学学报, 2013, 32(4): 334 - 338.
- [10] Wang, Y J, Jiang L J, Feng C G. Visible-light simultaneous photocatalysis of methyl orange and Cr(VI) in water by rare earth modified titanium dioxide[J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52: 4802 - 4809.
- [11] 谢英娜, 秦来亮, 安胜利, 等. 纳米 La-TiO₂ 光催化降解甲基橙废水的研究[J]. 化工新型材料, 2013, (6): 169 - 170, 185.
- [12] Meksi M, Berhault G, Guillard C, *et al.* Design of TiO₂ nanorods and nanotubes doped with lanthanum and comparative kinetic study in the photodegradation of formic acid[J]. Catalysis Communications, 2015, 61: 107 - 111.
- [13] Zhang J Y, Zhao Z Y, Wang X Y, *et al.* Increasing the oxygen vacancy density on the TiO₂ surface by La-Doping for dye-sensitized solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(43): 18396 - 18400.
- [14] 魏贵明. 镧掺杂的二氧化钛纳米颗粒的合成、结构表征及光催化性能[J]. 盐湖研究, 2012, 20(3): 48 - 53.
- [15] 闫加磊, 张健, 孙妍, 等. 正交法研究纳米 Ce/TiO₂ 的制备[J]. 中国陶瓷, 2012, (4): 10 - 13, 42.
- [16] Rapsomanikis A, Apostolopoulou A, Stathatos E, *et al.* Cerium-modified TiO₂ nanocrystalline films for visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2014, 280: 46 - 53.
- [17] 丁志杰, 郭雨, 潘守华, 等. 掺铈纳米 TiO₂ 的制备及其光催化性能研究[J]. 稀土, 2012, (6): 35 - 40.
- [18] Sang Moon Lee, Hyun Hee Lee, Sung Chang Hong. Influence of calcination temperature on Ce/TiO₂ catalysis of selective catalytic oxidation of NH₃ to N₂[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 470: 189 - 198.
- [19] Matějová, Kamila Kočí, Martin Reli, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic properties of cerium doped TiO₂: On the effect of Ce loading on the photocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 152/153: 172 - 183.
- [20] Joanna Reszczyńska, Tomasz Grzyb, Janusz W Sobczak, *et al.* Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 163: 40 - 49.
- [21] 梁春华. 钇掺杂二氧化钛光催化降解甲胺磷农药的研究[J]. 吉林农业大学学报, 2012, 34(5): 536 - 539.
- [22] Li F B, Li X Z, Ao C H, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of VOCs using Ln³⁺-TiO₂ catalysts for indoor air purification[J]. Chemosphere, 2005, 59(6): 787 - 800.
- [23] 董玉涛, 柴凤兰, 王新军. 镧离子掺杂纳米二氧化钛空心球的合成及其光化学性能[J]. 广州化工, 2014, (11): 103 - 105.
- [24] Tobaldi D M, Pullar R C, Sever A Škapin, *et al.* Visible light activated photocatalytic behaviour of rare earth modified commercial TiO₂[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 50: 183 - 190.
- [25] 孙莉, 白书立, 姜庆叶, 等. 钇掺杂二氧化钛纳米管光催化降解制药废水[J]. 工业用水与废水, 2013, 44(1): 49 - 53.
- [26] 周文芳, 赵宗彦, 田晶, 等. 纳米 TiO₂ 光催化剂共掺杂改性的研究进展[J]. 材料导报, 2008, (22): 52 - 54 + 65.
- [27] Shi H X, Zhang T Y, An T C, *et al.* Enhancement of photocatalytic activity of nano-scale TiO₂ particles co-doped by rare earth elements and heteropolyacids[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 380(1): 121 - 127.
- [28] Joanna Reszczyńska, Tomasz Grzyb, Janusz W Sobczak, *et al.* Lanthanide co-doped TiO₂: The effect of metal type and amount on surface properties and photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2014, 307: 333 - 345.
- [29] Chai Y C, Lin L, Zhang K, *et al.* Efficient visible-light photocatalysts from Gd-La codoped TiO₂ nanotubes[J]. Ceramics International, 2014, 40(2): 2691 - 2696. ■