

# La-CdS/TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备及表征\*

高洪涛<sup>1,2</sup>, 刘园园<sup>2</sup>

(1. 济宁学院化学与化工系, 山东 曲阜 273155;  
2. 青岛科技大学生态化工教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 采用金属掺杂和半导体复合两种方法结合制备 La<sup>3+</sup> 掺杂、CdS 复合 TiO<sub>2</sub> 光催化剂。通过 SEM、XRD 和 UV-DRS 等对样品形貌、结构及光吸收性能进行了表征, 并以甲基橙溶液为目标降解物考察了改性 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。结果表明, La-CdS/TiO<sub>2</sub> 光催化剂在可见光区的吸收能力显著提高, 光吸收发生明显红移, 吸收边波长为 452 nm; La<sup>3+</sup> 掺杂降低了光生电子-空穴对的复合率, CdS 复合扩展了光谱响应范围, 光催化活性明显提高, 光照 15 min 后, La-CdS/TiO<sub>2</sub> 对甲基橙的降解率高达 99%。

**关键词:** 镧掺杂; CdS; 二氧化钛; 光催化活性

**中图分类号:** O69; TQ032; X505 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2011) 01-0085-04

## Preparation and Characterization of La-CdS/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst

GAO Hongtao<sup>1,2</sup>, LIU Yuanyuan<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jining University, Qufu 273155, China;  
2. Key Laboratory of Eco-chemical Engineering, Ministry of Education, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** The La-CdS/TiO<sub>2</sub> photocatalysts were prepared using hydrothermal method by metal doping coupled with semiconductor composite method. The products were characterized by SEM, XRD and UV-visible DRS, respectively. The photocatalytic performances of samples were studied on the degradation of methyl orange (MO). It was found that the absorption of La-CdS/TiO<sub>2</sub> enhanced significantly, both in ultraviolet and visible light region. And the absorption edge was 452 nm, which shifted to the low energies (visible light region). Compared to bare TiO<sub>2</sub>, La doping reduced combination rates of the electron-hole pairs and the coupled of CdS improved the response of TiO<sub>2</sub> to visible light, which resulted in the optical response enhancement. After being irradiated for 15 minutes, the degradation rate on MO for the La-CdS/TiO<sub>2</sub> catalyst almost reached 99%.

**Key words:** La<sup>3+</sup> doping; CdS; TiO<sub>2</sub>; photocatalytic activity

对 TiO<sub>2</sub> 进行改性以拓宽其光响应范围、提高其光催化效率已经成为近年来光催化领域的研究热点<sup>[1-2]</sup>。TiO<sub>2</sub> 的改性技术主要有掺杂、贵金属沉积、染料敏化、半导体复合等<sup>[3-8]</sup>。单一改性技术对 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性提高有限, 如果同时使用两种及以上改性技术对 TiO<sub>2</sub> 进行改性, 既可减少载

流子复合, 又能扩展光谱响应范围, 而关于这类研究鲜见报道。

禁带宽度为 2.4 eV, 激发波长低于 495 nm 的 CdS 在吸收太阳光方面具有明显的优势, 采用 CdS 对 TiO<sub>2</sub> 进行复合修饰, 不仅能够充分利用 TiO<sub>2</sub> 的稳定性好与 CdS 禁带宽度窄的优势, 而且可以有

\* 收稿日期: 2010-08-03

基金项目: 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目 (2008BS09016)

作者简介: 高洪涛 (1972 年生), 男, 副教授, 博士; E-mail: gaohongtao@gmail.com

效克服  $\text{TiO}_2$  可见光响应率低和 CdS 稳定性差的缺点; 稀土元素掺杂可在  $\text{TiO}_2$  半导体中形成浅势捕获阱, 有效地降低光生载流子的复合率, 提高了  $\text{TiO}_2$  的光催化活性<sup>[9-10]</sup>。因此, 研究 La 掺杂、CdS 复合改性提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性, 对光催化材料的设计和制备具有重要意义, 可为  $\text{TiO}_2$  光催化材料的工业化应用提供实验和理论依据。

本文采用水热法制备了 La 掺杂 CdS 复合  $\text{TiO}_2$  光催化剂, 利用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、紫外漫反射光谱 (UV-vis DRS) 对产物进行了表征, 并以甲基橙为目标降解物考察其光催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 乙基黄原酸镉的制备

取 0.02 mol (3.206 g) 的乙基黄原酸钾溶于 40 mL 去离子水中, 搅拌中缓缓滴加 0.10 mol/L 乙酸镉 100 mL, 有白色沉淀生成, 充分搅拌 30 min, 过滤, 滤渣转移至烧杯中。加入乙醇与去离子水 (体积比为 1:3) 的溶液搅拌 30 min, 再过滤, 重复 3 次, 既得较为纯净的乙基黄原酸镉。

### 1.2 催化剂的制备

钛酸丁酯和异丙醇按一定比例加入 250 mL 圆底烧瓶中, 缓慢加入二次水 200 mL (乙酸调至 pH = 2.0), 搅拌至溶液澄清透明得溶液 A; 将 A 溶液分成 4 份, 其中的 3 份按一定比例分别加入硝酸镧、乙基黄原酸镉、硝酸镧和乙基黄原酸镉, 另一份不加任何掺杂剂, 搅拌 12 h 后, 分别装入反应釜中, 120 °C 下恒温 24 h。

将在釜中得到的沉淀用乙醇洗至 pH = 7, 在 70 °C 的真空干燥箱中烘干、研细; 然后, 放入箱式电阻炉中, 在空气中 450 °C 灼烧 2 h; 将煅烧所得样品用研钵研磨, 即得 La -  $\text{TiO}_2$ 、CdS/ $\text{TiO}_2$ 、La - CdS/ $\text{TiO}_2$  和纯  $\text{TiO}_2$  光催化剂。

### 1.3 催化剂的表征

采用 SEM 对样品的晶体形貌进行表征; 采用 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 (RIGAKU, JAPAN) 对产品进行结构和物相分析; 采用紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 测试样品在不同波长下的光吸收性能; 采用紫外-可见分光光度计 (Cary50, VARIAN) 测定甲基橙溶液的吸光度。

### 1.4 光催化性能的测定

分别取 0.500 g 制备的  $\text{TiO}_2$  光催化剂, 加入装有 500 mL 浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液, 在 SGY-I 型多功能光化学反应仪中, 避光搅拌 30 min,

使催化剂颗粒悬浮并分散均匀, 并使甲基橙在催化剂表面预吸附完全。开启 300 W 高压汞灯, 每隔一定时间取样 5 mL, 离心后用 0.45  $\mu\text{m}$  针头式过滤器除去  $\text{TiO}_2$  颗粒, 选择最大吸收波长 465 nm 测定滤液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品形貌

样品的 SEM 如图 1 所示。由图可知, 纯  $\text{TiO}_2$  呈颗粒状, 粒径分布极不均匀且团聚较严重; 样品 b, CdS/ $\text{TiO}_2$  颗粒呈球形, 颗粒大小比较均匀, 但略有团聚; 样品 c, La -  $\text{TiO}_2$  颗粒呈棒状, 且分散较蓬松, 但大小分布不均; 样品 d 为 La - CdS/ $\text{TiO}_2$ , 从图中可看出, 样品颗粒也呈棒状, 分散蓬松且大小均匀, 有利于吸附底物甲基橙, 增大二者之间的接触面积, 进而提高光催化反应的效率。

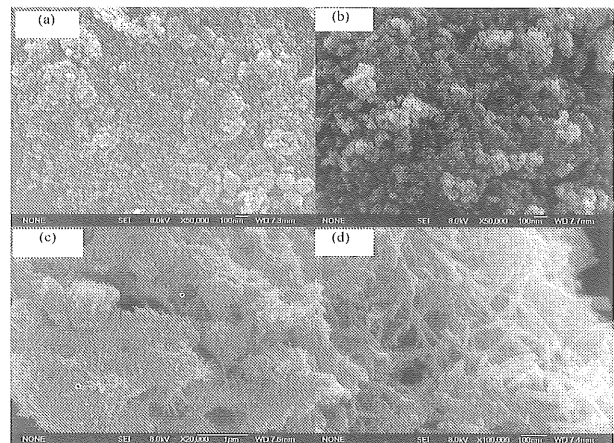


图 1  $\text{TiO}_2$  光催化剂的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts

a: 纯  $\text{TiO}_2$ ; b: CdS/ $\text{TiO}_2$ ; c: La -  $\text{TiO}_2$ ; d: La - CdS/ $\text{TiO}_2$

### 2.2 XRD 表征

在 450 °C 时煅烧得到的各样品的 XRD 谱图见图 2。由图 2 可知, 样品都在  $2\theta = 25.4^\circ$ 、 $37.8^\circ$  和  $48.1^\circ$  等附近出现锐钛矿相的特征峰, 说明它们的晶型均为锐钛矿型。与未掺杂  $\text{TiO}_2$  相比, 掺杂后样品的峰高都明显降低, 这说明掺杂剂的加入严重影响了  $\text{TiO}_2$  的结晶度。其中, La -  $\text{TiO}_2$  的影响最大, 这可能是由于  $\text{La}^{3+}$  半径 (0.115 nm) 与  $\text{Ti}^{4+}$  半径 (0.068 nm) 相差较大, 难以进入  $\text{TiO}_2$  晶格中, 形成的 La 的氧化物高度分散于  $\text{TiO}_2$  中, 阻碍了  $\text{TiO}_2$  晶型生长。而这些弥散在  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{La}_2\text{O}_3$  能形成空间电荷层, 有效地阻止电子和空穴的复合, 延长光生载流子的寿命, 从而提高了

TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。但由于 La 掺杂量太少并且晶型不完整,所以在样品 La-TiO<sub>2</sub> 和 La-CdS/TiO<sub>2</sub> 中均未观察到 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰。而在 La-CdS/TiO<sub>2</sub> XRD 谱图中,不仅未出现明显的 CdS 特征衍射峰,且其中的 TiO<sub>2</sub> 衍射峰强度也比较低,峰形略有宽化,说明 CdS 的复合有效阻碍了 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的团聚。但由于复合量比较少,且制备过程的温度较低,复合体中的 CdS 主要呈无定形态。

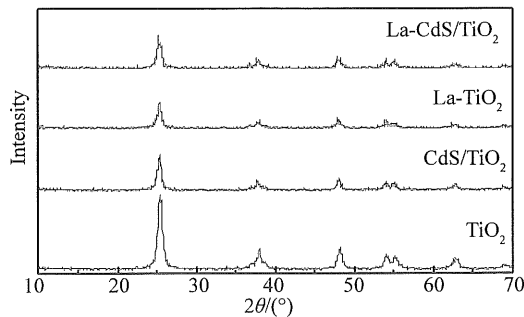


图 2 450 °C 煅烧得到的光催化剂的 XRD 图  
Fig. 2 XRD patterns of photocatalysts calcined at 450 °C

### 2.3 DRS 表征

各样品的紫外-可见漫反射光谱见图 3。与纯 TiO<sub>2</sub> 相比,La-TiO<sub>2</sub>、CdS/TiO<sub>2</sub> 和 La-CdS/TiO<sub>2</sub> 的光响应强度显著增强,而且吸收边带表现出不同程度红移,光响应范围向可见光区拓展。其吸收边波长及禁带宽度列于表 2。由表可知,与纯 TiO<sub>2</sub> 相比,La-TiO<sub>2</sub>、CdS/TiO<sub>2</sub> 和 La-CdS/TiO<sub>2</sub> 禁带宽度分别减小了 0.1、0.21 和 0.33 eV,对应红移量分别为 15、30 和 49 nm,其中 La-CdS/TiO<sub>2</sub> 的红移量最大。其原因可能是禁带宽度较窄的 CdS 与稳定性好的 TiO<sub>2</sub> 复合后,两种半导体的导带、价带、禁带宽度不一致而使二者发生交迭;同时,加上具有 f 闭壳层的 La 在高温高压下对 TiO<sub>2</sub> 具有不同的作用,导致在 TiO<sub>2</sub> 的价带与导带之间形成杂质能带,进而减小了 TiO<sub>2</sub> 禁带宽度,使得其吸收边带向可见光区移动,提高了催化剂光催化活性。因此,在保证光催化材料稳定性的前提下,La-CdS/TiO<sub>2</sub> 在较低能量光的激发下可产生更多的光生电子-空穴对,具有更高的光催化活性。

### 2.4 光催化活性表征

450 °C 煅烧所得产物对甲基橙的降解率曲线如图 4 所示。由图可见,不加任何光催化剂时,光照 50 min 后甲基橙的降解率仅为 19%,说明光对甲基橙的分解能力很小。加入光催化剂后,其降解率大大提高。纯 TiO<sub>2</sub>、La-TiO<sub>2</sub>、CdS/TiO<sub>2</sub> 和 La-

CdS/TiO<sub>2</sub> 光降解率依次增大,光照 10 min 后,未掺杂 TiO<sub>2</sub>、La-TiO<sub>2</sub> 和 CdS/TiO<sub>2</sub> 对 MO 的降解率分别为 68%、75% 和 85%,而 La-CdS/TiO<sub>2</sub> 对 MO 的降解率可达 93%;光照 15 min 后,La-CdS/TiO<sub>2</sub> 对 MO 的降解已达 99%。以上结果表明,掺杂 TiO<sub>2</sub> 的催化效果要好于未掺杂 TiO<sub>2</sub>,La-CdS/TiO<sub>2</sub> 的光降解催化效果比单一改性 La-TiO<sub>2</sub> 和 CdS/TiO<sub>2</sub> 的要好。

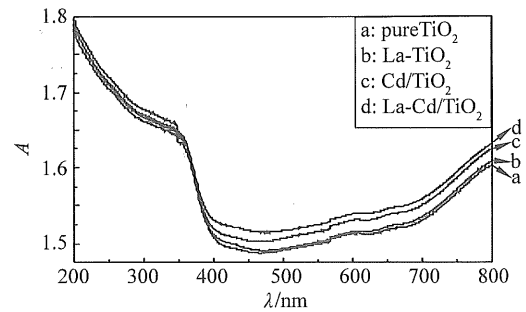


图 3 不同组分掺杂的光催化剂的紫外可见漫反射吸收光谱图

Fig. 3 DRS spectra of TiO<sub>2</sub> photocatalysts

表 2 光催化剂的吸收边波长和禁带宽度

Table 2 Optical absorption edges and band gaps of photocatalysts

项目	纯 TiO <sub>2</sub>	La-TiO <sub>2</sub>	CdS/TiO <sub>2</sub>	La-CdS/TiO <sub>2</sub>
E <sub>g</sub> /eV	3.07	2.97	2.86	2.74
λ/nm	403	418	433	452

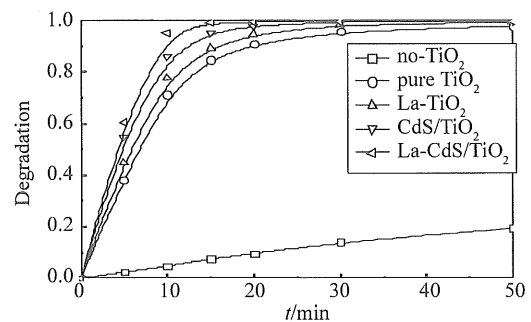


图 4 450 °C 下不同掺杂 TiO<sub>2</sub> 的降解率

Fig. 4 The degradation rate of TiO<sub>2</sub> photocatalyst at 450 °C

其原因主要有以下几点:①经过 La 掺杂及 CdS 复合改性后,La-CdS/TiO<sub>2</sub> 形状规则且排列松散,表面积增大,使得催化剂与底物 MO 的接触面积增大,从而显著提高了 TiO<sub>2</sub> 光催化活性;②当掺杂适量稀土离子 La<sup>3+</sup> 时,La<sup>3+</sup> 就会成为光生载流子的捕获中心,从而有效地抑制了光生载流子的复合,有效提高了光催化活性;③由于杂质能

级的形成导致  $\text{TiO}_2$  吸收较低波长的光子使电子发生跃迁,提高了光的利用率,进而提高了  $\text{TiO}_2$  光催化活性;④  $\text{La}^{3+}$  掺杂与  $\text{CdS}$  复合改性的协同作用有助于  $\text{TiO}_2$  光催化活性的大幅提高。

### 3 结 论

1) 采用水热法制备了  $\text{La}-\text{CdS}/\text{TiO}_2$ , 其颗粒均匀,排列规则、蓬松,光催化剂与底物的接触面积增大,有利于提高  $\text{La}-\text{CdS}/\text{TiO}_2$  光催化活性。

2)  $\text{La}-\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  和  $\text{La}-\text{CdS}/\text{TiO}_2$  在可见光区有较强的吸收,其禁带宽度减小,吸收边分别向可见光区移动了 15、30 和 49 nm。

3) 与纯  $\text{TiO}_2$  相比,  $\text{La}-\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  和  $\text{La}-\text{CdS}/\text{TiO}_2$  的光催化活性都有所提高,其中  $\text{La}-\text{CdS}/\text{TiO}_2$  提高最大,光照 15 min 后其对 MO 的降解率达 99%。

#### 参考文献:

- [1] XU T L, CAI Y, KEVINE O S. Adsorption and photocatalyzed oxidation of methylated arsenic species in  $\text{TiO}_2$  suspensions [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(15): 5471-5477.
- [2] WU J M. Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania nanorod thin films subjected to various thermal treatments [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(5): 1723-1728.
- [3] 湛社霞, 范山湖, 林作梅, 等. 钼掺杂  $\text{TiO}_2$  光催化活性的研究[J]. *中山大学学报:自然科学版*, 2001, 40(2): 125-127.
- [4] GAO H T, ZHOU J, DAI D M, et al. Photocatalytic activities and electronic structure analysis of N-doped anatase  $\text{TiO}_2$ : a combined experimental and theoretical study [J]. *Chem Eng Technol*, 2009, 32(6): 867-872.
- [5] BORGARELLO E, SERPONE N, GRATZEL M, et al. Hydrogen production through microheterogeneous photocatalysis of hydrogen sulfide cleavage: the thiosulfate cycle [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1985, 10(11): 737-741.
- [6] RAMARKRISHNA G, HIRENDRA N G. Emission from the charge transfer state of xanthene dye-sensitized  $\text{TiO}_2$  nanoparticles: a new approach to determining back electron transfer rate and verifying the Marcus inverted regime [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 7000-7008.
- [7] XING C J, ZHANG Y J, GUO L J, et al. Band structure controlled solid solution of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x$  photocatalyst for hydrogen production by water splitting [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2006, 31(14): 2018-2024.
- [8] JANG J S, LI W, SE H O, et al. Fabrication of  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from aqueous  $\text{H}_2\text{S}$  solution under visible light [J]. *Chem Phys Lett*, 2006, 425(4/5/6): 278-282.
- [9] 王添辉, 李越湘, 彭绍琴, 等. 铂修饰的稀土掺杂  $\text{TiO}_2$  的光催化制氢活性 [J]. *化学学报*, 2005, 63: 797-801.
- [10] JING L Q, SUN X J, XIN B F, et al. The preparation and characterization of La doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and their photocatalytic activity [J]. *Sol Sta Chem*, 2004, 177(10): 3375-3382.