

铽负载介孔二氧化钛的制备、表征和协同效应

陈 琪 费 霞 何琴琴 武其亮 何 兵 刘雪霆*

(合肥工业大学化学与化工学院 合肥 230009)

摘 要 以嵌段共聚物 P123 为模板剂,采用蒸发诱导自组装法制备了铽负载介孔 TiO_2 光催化剂,并利用 XRD、 N_2 吸附解吸和 UV-Vis 吸收光谱等技术手段对样品进行了表征。制备的样品为锐钛矿和金红石混合晶相,以罗丹明 B 为模拟有机降解物,样品显示了良好的可见光催化活性。研究发现 0.7% 的铽负载和 380 $^\circ\text{C}$ 的煅烧温度是较佳的制备条件。介孔结构所具有的高的比表面积、小的晶粒尺寸、铽负载诱导的电荷分离和可见光吸收增强协同提高了光催化活性。同时,提出了铽负载二氧化钛诱导增强光催化作用的机理。

关键词 介孔二氧化钛,铽负载,协同效应

中图分类号:O614.4; TQ134.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)10-1222-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30576

二氧化钛具有高催化活性和化学稳定性,其低毒性和价廉易得等优点引起了国内外研究者的广泛关注。其中,介孔 TiO_2 特有的高比表面积使其在增强吸附和光催化活性方面具有明显的优势^[1-3]。然而,带隙高和光生载流子易复合限制了它的广泛应用。据报道,离子负载不仅能扩展其可见光响应范围^[4,6],而且能显著抑制光生电子空穴的复合。作为一种稀土金属,铽(Tb)已经被证明能提高 TiO_2 的光催化性能,这是由于 Tb 的可变价态(Tb^{3+} 和 Tb^{4+})提供的电子陷阱效应所引起的^[7]。

介孔 TiO_2 高的比表面积有利于增加表面吸附水和羟基的数量,水和羟基在催化剂表面可与光生空穴反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[8]。另一方面,介孔 TiO_2 由于粒径小而显示较强的氧化还原能力,也有利于光生电子空穴对的分离^[9]。此外,金属离子负载是改善介孔 TiO_2 性能的有效途径。因此,制备介孔结构 TiO_2 并进行稀土离子负载,通过增大比表面积、增强电荷分离和可见光吸收等途径有望协同提高光催化活性。

为降低 TiO_2 的带隙以及有效分离光生电子空穴对,本文制备了 Tb 负载介孔 TiO_2 。以罗丹明 B (RhB) 的降解来评价制备样品的光催化活性。尽管已有文献报道了稀土负载介孔 TiO_2 的结构和性能^[5],但是涉及介孔结构和负载诱导的协同效应研究还比较少,本文详细探究了介孔和 Tb 负载的协同效应,并提出了作用机理。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

D/MAX2500V 型 X 射线衍射仪($\lambda = 0.154 \text{ nm}$,日本理学公司);Tristar II 3020 M 型全自动比表面积和孔径分析仪(美国 Micromeritics 公司);SU8020 型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司);DUV-3700 型深紫外-可见-近红外分光光度计(日本岛津公司)。

所用试剂均来自于国药集团(分析纯)。

1.2 样品制备

将 2.839 g Pluronic P123 加入到 20 mL 正丁醇中,磁力搅拌 30 min 使其溶解。然后加入不同比例的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,溶解后,加入 8.5 mL 钛酸四丁酯。继续搅拌 80 min 后,在超声(40 kHz,40 W)、搅拌下逐滴加入含有 2 mL 浓 HCl 和 2.9 mL H_2O 的混合溶液。滴加完毕后,继续超声 30 min 后,得到淡黄

色澄清溶液。然后将其转移至培养皿中充分地扩散形成薄层,经过室温 96 h,120 ℃ 2 h,200 ℃ 2 h 的陈化后,取出粉末,研磨,再置于马弗炉中一定的温度下保温 6 h(1 ℃/min),自然冷却至室温,研磨均匀,得到样品。其中,Tb(NO₃)₃·6H₂O 与钛酸四丁酯的物质的量比为 0、0.3%、0.7%、0.9% 和 1.1%。

将样品命名为 TMT(*x*)-*y*,其中 *x* 和 *y* 分别为 Tb(NO₃)₃·6H₂O 与钛酸四丁酯的摩尔比和煅烧温度。如 TMT(0.7%)-380 表示 Tb/Ti 的名义摩尔比是 0.7%,煅烧温度是 380 ℃。同时,采用同样的方法,制备了纯的 TiO₂(没有加 Tb(NO₃)₃·6H₂O 和 P123,煅烧温度为 380 ℃,标记为 pure TiO₂-380)。

1.3 光催化实验

光催化实验在自制的反应器中进行,使用加有 420 nm 滤光片的 12 W 节能灯(日光色)作为可见光光源。罗丹明 B 初始浓度为 5 mg/L。取 0.1 g 催化剂加入到 100 mL 罗丹明 B 水溶液中,先进行暗处吸附 1 h,然后开启光源进行光催化实验。整个实验过程中,利用搅拌和鼓气使催化剂和溶液混合均匀,使用冷却水使反应器温度恒定。定时取样,通过 0.22 μm 过滤器进行过滤,采用 Shimadzu UV 2550 紫外可见分光光度计测定吸光度。对光催化动力学进行拟合,符合一级动力学方程:

$$\ln(c_0/c) = k_{app}t$$

式中,*k_{app}* 为表观速率常数,*c*₀ 为溶液的初始浓度,*c* 为 *t* 时刻溶液浓度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 TiO₂ 样品的 XRD 图。表明为锐钛矿和金红石混合晶相。27.4° 出现弱的衍射峰,归属于金红石相的(110)晶面。锐钛矿(101)晶面衍射峰的半峰宽随 Tb 负载量的增加而增加,表明 Tb 负载抑制了晶粒的生长。这可能是因为 Tb 离子半径(Tb⁴⁺(84.0 pm)和 Tb³⁺(92.3 pm))明显大于 Ti⁴⁺(68.0 pm),因此 Tb 离子不可能进入 TiO₂ 的晶格来替代 Ti⁴⁺ 离子。然而,在 Tb-TiO₂ 的界面,Ti⁴⁺ 离子可以取代氧化铽晶格中的 Tb 离子,导致 Ti⁴⁺ 离子被还原为 Ti³⁺ 离子或是排列在八面体的 Ti 位置上^[10]。采用 Scherrer 公式^[11],计算样品的粒径,结果见表 1,证实粒径随 Tb 负载量的增加而减小。

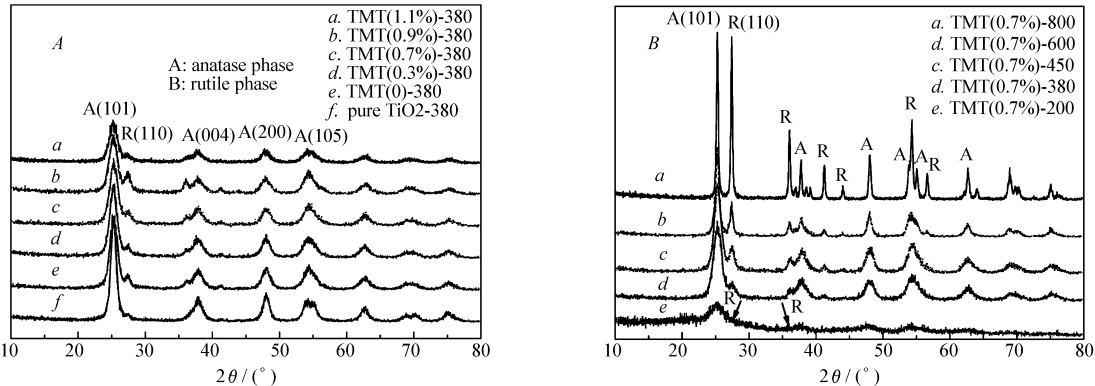


图 1 380 ℃ 时不同 Tb 负载量(A)和 0.7% Tb 负载、不同煅烧温度(B)TiO₂ 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of TiO₂ samples with calcination temperature 380 ℃ and different amounts of Tb doping(A) and with 0.7% Tb doping and different calcination temperatures(B)

图 1B 为 0.7% Tb 负载、不同煅烧温度下 TiO₂ 样品的 XRD 图。由图所示,煅烧温度对样品的晶粒尺寸和晶相有很大影响。随着煅烧温度的增加,锐钛矿(101)晶面的半峰宽也随之增加,说明晶粒变小,而(101)晶面衍射峰的相对强度增大,且衍射峰变得越来越尖锐,说明结晶度增加,同时锐钛矿相向金红石相结构的转变也变得越来越明显。通过 *K* 值计算法得出不同煅烧温度下各个 TMT(0.7%)样品中锐钛矿相含量(见表 1)。此外,当热处理温度为 200 ℃ 时,少量的金红石相就已经出现了。Tb 负载量非常小,难以有效地抑制金红石相的形成。因此,在 200 ℃ 陈化时相变就已产生,随着煅烧温度的升高,将形成更多的金红石相。

表 1 制备 TiO₂的粒径、锐钛矿含量和晶胞参数

Table 1 Crystalline size, the content of anatase-phase(w_A) and unit cell parameters for the prepared TiO₂

Sample	Size/nm	$w_A/\%$	Lattice parameters		
			$a = b/\text{nm}$	c/nm	V/nm^3
Pure TiO ₂ -380	9.04	89.67	0.378 9	0.941 4	0.135 2
TMT(0)-380	6.91	77.63	0.378 6	0.983 8	0.141 0
TMT(0.3%)-380	6.58	79.09	0.378 5	0.906 9	0.129 9
TMT(0.7%)-380	6.32	75.21	0.380 0	0.940 0	0.135 7
TMT(0.9%)-380	6.19	66.55	0.379 7	0.918 5	0.132 4
TMT(1.1%)-380	6.22	75.80	0.380 4	0.949 2	0.137 4
TMT(0.7%)-200	3.54	<100	0.383 0	0.875 6	0.128 4
TMT(0.7%)-450	7.94	71.81	0.378 0	0.913 9	0.130 6
TMT(0.7%)-600	13.83	66.58	0.378 6	0.950 0	0.136 2
TMT(0.7%)-800	26.16	44.81	0.378 3	0.960 8	0.137 5

为了考察 Tb 负载对锐钛矿晶体结构的影响,根据 Bragg's law^[12] 计算出样品的晶胞参数,计算结果见表 1。从表 1 可见,P123、Tb 负载和煅烧温度均会对 TiO₂样品的晶胞参数产生影响。值得注意的是,除了 TMT(0.7%)-380 的晶胞体积 $V(0.1357 \text{ nm}^3)$ 略高于 TMT(0.7%)-450 的 $V(0.1306 \text{ nm}^3)$ 外,晶胞体积 V 是随着煅烧温度的升高而增大的。

2.2 TEM 形貌分析

图 2A 为 TMT(0.7%)-380 样品的 TEM 图。由图 2A 可以看出,TMT(0.7%)-380 样品显示为直径不

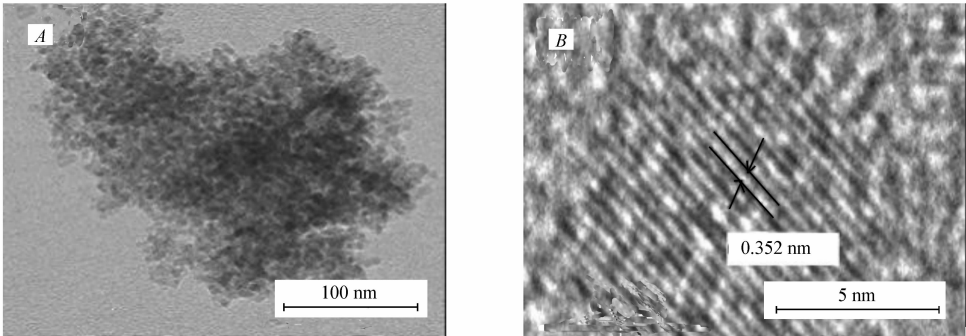


图 2 TMT(0.7%)-380 样品的 TEM(A) 和 HRTEM(B) 图
Fig.2 TEM(A) and HRTEM(B) images of TMT(0.7%)-380

到 10 nm 的小颗粒状。这些细小颗粒聚集在一起,从而产生空隙,具有较大的比表面积和孔体积。图 2B显示了 TMT(0.7%)-380 样品的晶格条纹以及其与空白区域的边界。该颗粒的直径约为 8 nm,稍大于 Scherrer 公式计算的粒径,说明存在一定的团聚,其显示的晶格条纹间距约为 0.352 nm,对应 TiO₂的锐钛矿相(101)晶面。

2.3 N₂吸附解吸分析

图 3 为各样品的孔径分布图,对于 TMT(0.7%)-380,显示了狭窄的孔径范围(3~10 nm),平均孔径为 6.5 nm,各样品的比表面积和孔径的测量计算结果见表 2。由表 2 可见,Tb 负载造成比表面积明显的增加。在介孔样品中,TMT(0.7%)-380 具有最高的比表面积。随着煅烧温度的升高,TMT(0.7%)-y 的比表面积迅速下降。当煅烧温度达到

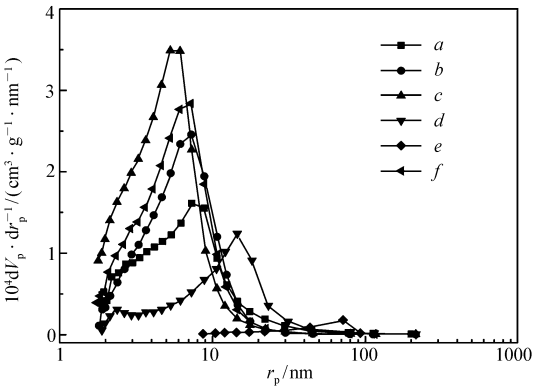


图 3 TMT 样品的 BJH 孔径分布图
Fig.3 BJH pore diameter distribution curves of TMT samples
a. TMT(0)-380; b. TMT(0.3%)-380; c. TMT(0.7%)-380; d. TMT(0.7%)-600; e. TMT(0.3%)-800; f. TMT(1.1%)-380

800℃,TMT(0.7%)- γ 的比表面积下降为 10 m²/g 左右,这是由于 TiO₂的结晶,以及随后的晶体生长导致的。此外,煅烧时粒径变大,介孔开始部分塌陷,导致粒子内的孔径转向一个更大的介孔区域^[13]。总的来说,负载有利于抑制晶粒的生长,而升高温度则会促进它们的生长。

表 2 不同样品的比表面积和孔径
Table 2 BET surface area and pore diameter of different samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore diameter/nm
TMT(0)-380	86.55	8.8
TMT(0.3%)-380	101.16	8.0
TMT(0.7%)-380	134.44	6.5
TMT(0.7%)-600	56.64	14.8
TMT(0.7%)-800	10.12	17.2
TMT(1.1%)-380	111.94	7.9

2.4 UV-Vis 分析

图 4 为介孔样品的 UV-Vis 吸收光谱图。与未负载样品 TMT(0)-380 相比,Tb 负载促进了红移。红移现象可能是由于 Tb 离子的 f 电子与 TiO₂的导带或价带之间的电荷转移引起的^[14]。TiO₂样品的带隙能通过 Kubelkae-Munk 函数^[15]来计算。TMT(0)-380、TMT(1.1%)-380、TMT(0.7%)-380 和 TMT(0.7%)-800 的带隙能分别为 3.22、3.17、3.15 和 3.13 eV。可见,Tb 负载不仅减少了粒子尺寸,同时也降低了带隙能。说明 Tb 负载克服了量子尺寸效应^[16]中晶粒越小带隙能越大的常见特性,这样在减小晶粒尺寸、增加材料对有机物吸附能力的同时,通过降低带隙能也增强了材料对可见光的吸收。

2.5 XPS 分析

图 5A 为 TMT(0.7%)的 XPS 扫描全谱。由图 7A 可知,在 285、459 和 530 eV 处出现了 C1s、Ti2p 和 O1s 电子结合能峰;1240 eV 附近出现弱的 Tb3d 电子结合能峰,这可能是由于催化剂中 Tb 的含量较低的缘故。

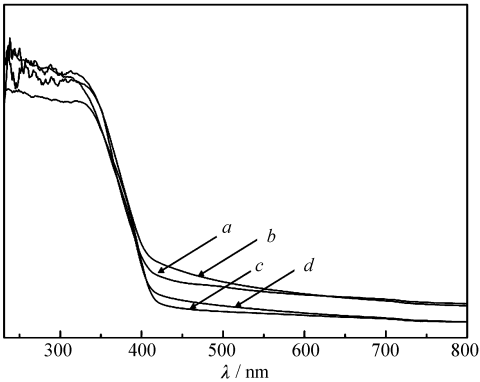


图 4 TMT 样品的 UV-Vis 光谱图
Fig. 4 The UV-Vis spectra of TMT samples
a. TMT(0)-380; b. TMT(0.7%)-380; c. TMT(0.7%)-800;
d. TMT(1.1%)-380

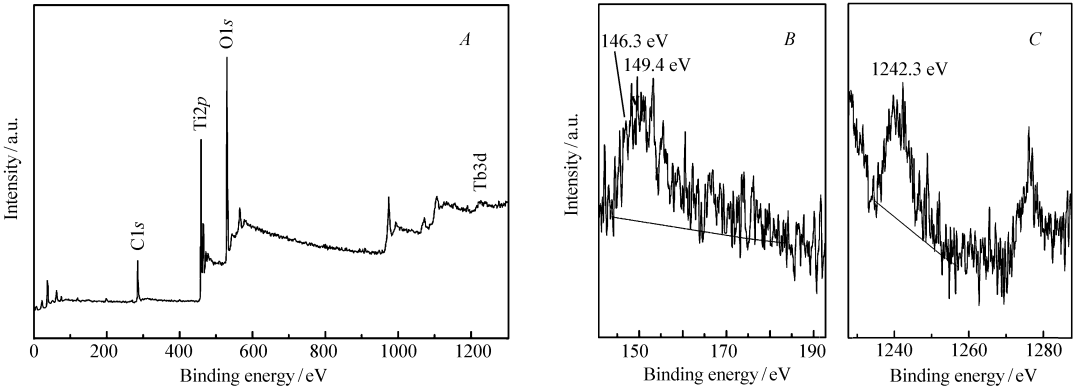


图 5 TMT(0.7%)-380(A)、Tb4d(B)和 Tb3d(C)的 XPS 谱图
Fig. 5 Whole region(A), Tb4d region(B) and Tb3d region(C) XPS spectra of TMT(0.7%)

图 5B、5C 为 TMT(0.7%)的 Tb4d、Tb3d 的 XPS 谱图。1242.3、149.4 eV 处对应于 Tb3d 2/5、Tb4d 的结合能峰。这两个峰的存在,说明 TMT(0.7%)中铽主要以 Tb⁴⁺形式存在,伴随少量的 Tb³⁺。同时,从 Tb4d 的 XPS 谱图上,还可看出在 146.3 eV 处出现一个弱的肩峰,也归属于 Tb⁴⁺^[17]。

2.6 光催化活性分析

以罗丹明 B 为模型污染物,考察样品的光催化活性。从图 6A 可以看出,对于一级动力学方程的曲线斜率 k_{app} ,介孔 TiO_2 均大于非介孔 TiO_2 的对应值,即介孔 TiO_2 的光催化活性较高,且 TMT(0.7%)-380 样品具有最大的 k_{app} ,即 0.7% 为最佳负载量。高比表面积和小粒径协同效应增强了光催化性能。因为高表面积有利于材料吸附更多的罗丹明 B 分子,而小粒径则促进了光生载流子转移到催化剂的表面参与光化学反应。另一方面,Tb 负载有利于提高光降解性能。因为 Ti^{4+} 离子能取代氧化铋晶格中的 Tb 离子,诱导晶格畸变,加快了电荷分离。此外,晶格畸变也有利于增强可见光活性。同时,Tb 离子也可以充当光生载流子的复合中心,因而过多的 Tb 负载会降低光催化活性。所以,选择合适的 Tb 负载量对于光催化活性的改善是很重要的。

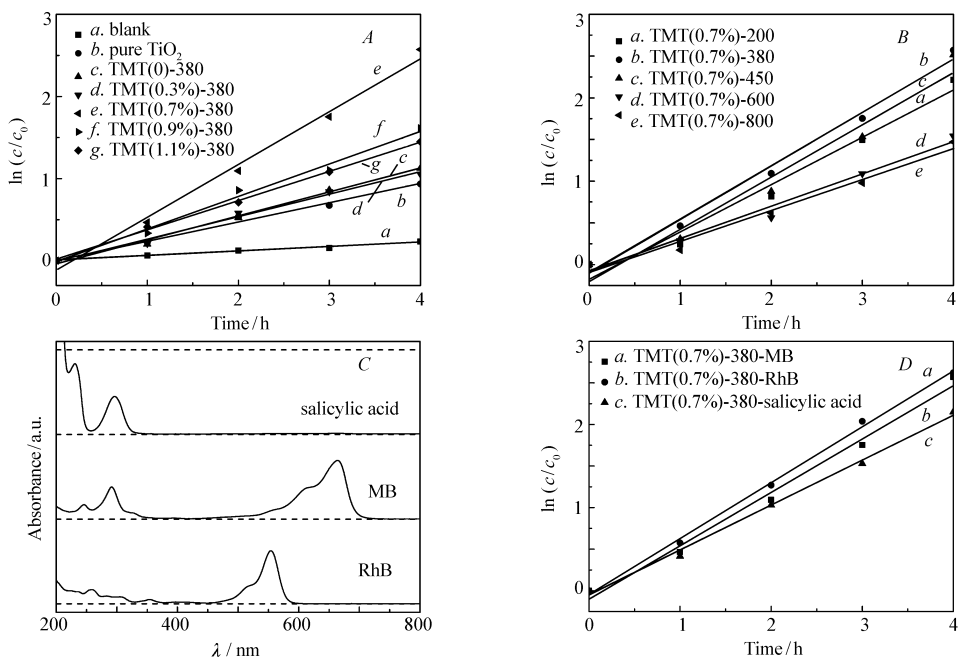


图 6 罗丹明 B 降解的一级动力学

Fig. 6 The first-order kinetics for RhB photodegradation on TMT samples with different amount of Tb doping(A) and TMT(0.7%) samples calcined at various temperatures(B); the absorption spectra of various dyes(C); the first-order kinetics for various dyes photodegradation on TMT(0.7%)-380(D)

图 6B 显示了不同煅烧温度下介孔样品的光催化活性。380 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧温度下的 TMT(0.7%)-380 样品具有最高的光催化活性。在较高的温度范围内,煅烧温度越高,光催化活性越小。随着煅烧温度的升高,样品中的金红石相增多导致光催化效果下降,同时随着温度的升高,晶体颗粒增大导致比表面积减少也会降低光催化效果。但是过低的热处理温度(如 200 $^{\circ}\text{C}$),结晶度低,光催化活性也不高。可见,在适宜的煅烧温度下才能制备出活性高的光催化剂。

为了验证 RhB 的光敏化在光催化过程中起到的作用,分别选取了两种不同的模拟有机污染物——亚甲基蓝(MB)和水杨酸(salicylic acid)。由图 6C 可以看出,MB 相比 RhB 更容易被可见光激发,而水杨酸在可见光范围内没有吸收峰,说明水杨酸不能被可见光激发。我们分别考察了 TMT(0.7%)-380 对 MB、RhB 和水杨酸的光催化效果。发现虽然光催化效果是 MB > RhB > 水杨酸(图 6D),但是它们相差不大。这说明了光敏化对光催化反应虽然有一些影响,但是不占主导地位。

图 7 为光催化作用的简化机理。Tb 负载 TiO_2 在吸收了 3.15 eV 的光子后,价带上的电子(e^-)受到激发,跃迁到导带,产生了电子空穴对。 e^- 被 Tb^{4+} 捕获,随后转移到表面吸附的 O_2 上。然后,通过氧化过程,产生氧化物种 $\cdot\text{OH}$ 。空穴(h^+)与吸附的 OH^- 或 H_2O 物种反应,也产生 $\cdot\text{OH}$ 。另一方面,RhB 分子吸收了 2.55 eV 的光子后,受到激发转变为高能态 RhB^* , RhB^* 受到 $\cdot\text{OH}$ 的攻击生成了 $\text{RhB}^{\cdot+}$ 。然后,

RhB^* 经历脱烷基化作用以及随后的多级降解过程^[18]。

在 $\text{Tb-TiO}_2\text{-RhB}$ 体系中, Tb 的负载降低了 TiO_2 的带隙能, 加速了电子的转移。同时, 由于 RhB 的光敏作用和 TiO_2/RhB 异质结中合适的能级分布, 电子从 RhB^* 跃迁到 TiO_2 的导带, 空穴从 TiO_2 的价带到 RhB 的转移也被加快了。光生电子空穴对的复合被有效地抑制, 因此提高了 TiO_2 的光催化性能。

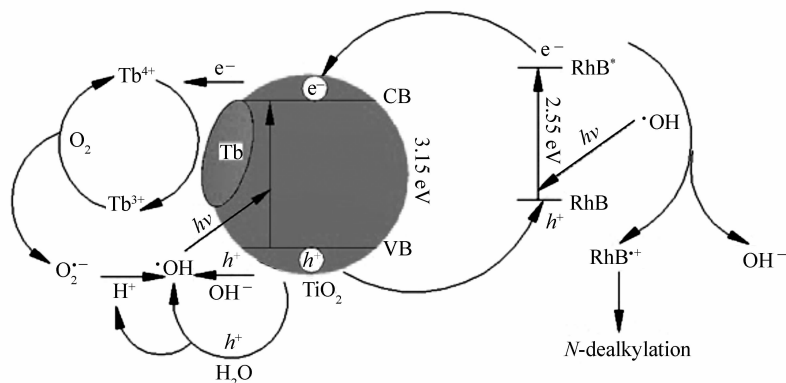


图 7 Tb 负载 TiO_2 光催化降解 RhB 的简化机理

Fig. 7 The simplified mechanism of Tb-loaded TiO_2 for photocatalytic degradation of RhB

3 结 论

采用蒸发诱导自组合法制备了铽负载介孔二氧化钛光催化剂。 Tb 负载不仅减小了粒径, 降低了介孔 TiO_2 的带隙能, 而且适量的负载还能促进电荷的分离, 提高 TiO_2 的可见光催化活性。此外, 适宜的煅烧温度也有利于改善负载介孔 TiO_2 的光催化活性。 0.7% Tb 负载和 380°C 的煅烧温度是较佳的制备条件。高比表面积的介孔结构、铽负载诱导的小晶粒尺寸、电荷分离加快和可见光吸收增强协同提高了光催化活性。

参 考 文 献

- [1] WANG Dianping, LIU Shouxin. Preparation of Mesoporous TiO_2 Spheres via Sol-gel Assisted Hydrothermal Method Using Double Templates[J]. *Chinese J Catal*, 2012, **33**(10): 1681-1688.
王殿平, 刘守新. 溶胶-凝胶辅助水热双模板法制备球形介孔 TiO_2 [J]. *催化学报*, 2012, **33**(10): 1681-1688.
- [2] HAN Yidan, WANG Kai, XU Zhijian, et al. Preparation of Mesoporous TiO_2 by Ionic Liquid Modified Sol-gel Method[J]. *J Chinese Ceram Soc*, 2012, **40**(9): 1289-1293.
韩一丹, 王凯, 徐志坚, 等. 离子液体修饰溶胶-凝胶法制备介孔二氧化钛[J]. *硅酸盐学报*, 2012, **40**(9): 1289-1293.
- [3] ZHOU Huafeng, LIU Yuping, ZHANG Liqing, et al. Preparation and Catalytic Activity of $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ [J]. *Chinese J Process Eng*, 2012, **12**(3): 522-526 (in Chinese).
周华锋, 刘玉萍, 张丽清, 等. 介孔二氧化钛负载硅钨杂多酸的制备及其催化性能[J]. *过程工程学报*, 2012, **12**(3): 522-526.
- [4] TANG Shouqiang, HE Jingping, ZHANG Zhao. Synthesis and Photocatalytic Activity of Fe-doped Mesoporous TiO_2 Powder [J]. *J Chinese Ceram Soc*, 2012, **40**(7): 950-956 (in Chinese).
唐守强, 何菁萍, 张昭. 铁负载介孔二氧化钛的制备及其光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2012, **40**(7): 950-956.
- [5] JIANG Chengzhi, LU Xudong. Effect of Tb^{3+} and Sm^{3+} Co-Doped on the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by TiO_2 [J]. *Acta Energ Solar Sin*, 2011, **32**(12): 1851-1856 (in Chinese).
姜承志, 卢旭东. Tb^{3+} 和 Sm^{3+} 共负载对 TiO_2 降解亚甲基蓝的影响[J]. *太阳能学报*, 2011, **32**(12): 1851-1856.
- [6] TANG Yuchao, HUANG Xianhuai, TANG Lihua, et al. Mechanisms Research on Visible Irradiation Degradation of Organics by Nitrogen Doped TiO_2 Photocatalysts [J]. *Chinese J Environ Eng*, 2012, **6**(5): 1585-1590 (in Chinese).
唐玉朝, 黄显怀, 汤利华, 等. N 负载 TiO_2 可见光催化降解有机物机理研究[J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(5): 1585-1590.
- [7] ZOU Xing, LU Huimin, FANG Keming. Effect of Changeable Valence Rare Earth Oxides on Catalyst Properties [J]. *Chinese Rare Earths*, 2000, **21**(2): 16-18 (in Chinese).

- 邹兴,卢惠民,方克明. 变价稀土氧化物对催化剂性能的影响[J]. 稀土,2000,**21**(2):16-18.
- [8] Turchi C S, Ollis D F. Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack[J]. *J Catal*, 1990, **122**(1):178-192.
- [9] Ismail A A, Bahnemann D W. Mesoporous Titania Photocatalysts: Preparation, Characterization and Reaction Mechanisms [J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**:11686-11707.
- [10] Li F B, Li X Z, Ao C H, *et al.* Enhanced Photocatalytic Degradation of VOCs using Ln^{3+} - TiO_2 Catalysts for Indoor Air Purification[J]. *Chemosphere*, 2005, **59**(6):787-800.
- [11] Jing L, Sun X, Xin B, *et al.* The Preparation and Characterization of La Doped TiO_2 Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity[J]. *J Solid State Chem*, 2004, **177**(10):3375-3382.
- [12] Lin J, Yu J C. An Investigation on Photocatalytic Activities of Mixed TiO_2 -rare Earth Oxides for the Oxidation of Acetone in Air [J]. *J Photochem Photobiol A:Chem*, 1998, **116**(1):63-67.
- [13] Peng T, Zhao D, Dai K, *et al.* Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles with Mesoporous Anatase Wall and High Photocatalytic Activity[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(11):4947-4952.
- [14] Xu A, Gao Y, Liu H. The Preparation, Characterization, and Their Photocatalytic Activities of Rare-earth-doped TiO_2 Nanoparticles[J]. *J Catal*, 2002, **207**(2):151-157.
- [15] ZHANG Xiaoyong, CHAO Mingju, LIANG Erjun, *et al.* Microstructure and Photo-absorption Property of V-doped Nano- TiO_2 Thin Films[J]. *J Inorg Mater*, 2009, **24**(1):34-38 (in Chinese).
张晓勇, 晁明举, 梁二军, 等. 钒负载纳米 TiO_2 薄膜的结构和光吸收性能 [J]. 无机材料学报, 2009, **24**(1):34-38.
- [16] ZHOU Huajun, WANG Dazhi, LIU Jinhua. The Photo-absorbency Effect of Size and Doping SnO_2 in Nano TiO_2 [J]. *Chinese J Chem Phys*, 2002, **15**(1):61-64 (in Chinese).
周华军, 王大志, 刘金华. 纳米二氧化钛的量子尺寸效应及负载氧化锡对其光吸收的影响[J]. 化学物理学报, 2002, **15**(1):61-64.
- [17] Wagner C D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy[M]. Ed G E Muilenberg Perkin-Elmer 1979:138-139.
- [18] Takizawa T, Watanabe T, Honda K. Photocatalysis Through Excitation of Adsorbates. 2. A Comparative Study of Rhodamine B and Methylene Blue on Cadmium Sulfide[J]. *J Phys Chem*, 1978, **82**(12):1391-1396.

Synthesis, Characterization and Synergistic Effect of Tb-loaded Mesoporous Titanium Dioxide

CHEN Qi, FEI Xia, HE Qinqin, WU Qiliang, HE Bing, LIU Xueting*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract Using block copolymer P123 as the template, Tb(terbium)-loaded mesoporous TiO_2 photocatalysts were prepared by the evaporation induced self-assembly method and characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption and ultraviolet-visible (UV-Vis) absorbance spectroscopy. Tb-loaded mesoporous TiO_2 with a mixture of anatase and rutile phases exhibits a high photocatalytic activity for degradation of rhodamine B (RhB) under the irradiation of visible light. It is found that 0.7% loading of Tb and 380 °C calcination temperature are the most appropriate preparation conditions for achieving high photocatalytic performance. The synergistic effect of high specific surface area, small crystallite size of mesoporous TiO_2 , Tb-induced charge-separation and increase of visible light absorption has improved the photocatalytic activity. The mechanism of enhancement of photocatalysis in Tb loaded TiO_2 is proposed.

Keywords mesoporous titanium dioxide, Tb-loaded, synergistic effect

Received 2013-11-15; Revised 2014-05-23; Accepted 2014-06-12

Supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province Altitude School of China (No. KJ2010A271)

Corresponding author: LIU Xueting, associate professor; Tel: 0551-62901458; Fax: 0551-62901450; E-mail: wmlxt@163.com; Research interests: material chemistry engineering