

掺杂稀土元素 La 对 TiO_2 纳米粉末光催化制氢性能的影响

杨国英¹, 张 洪²

(1. 闽江师范高等专科学校, 福州教育研究院, 福建 福州 350001;

2. 福建农林大学机电工程学院, 福建 福州 350002)

[摘要] 为了改善 TiO_2 体系的光催化制氢性能, 以 La 元素为掺杂剂, 采用溶胶-凝胶法制备了掺杂 La 的 TiO_2 纳米粉末, 并研究了掺杂 La 对光催化制氢性能的影响。结果表明: La 离子的掺入导致 TiO_2 体系吸收边红移, 禁带宽度减小; 随着 La 离子的掺入, 样品的制氢性能呈现先增大后减小的趋势。当 La 离子掺杂的摩尔分数为 3% 时, 体系具有最优光催化制氢性能, 光催化 3 h 的制氢量达到 $577.5 \mu\text{mol/g}$, 比未掺杂的 TiO_2 纳米粉末性能增强了 4.1 倍, 且经 5 次循环利用后仍表现出良好的光催化稳定性。研究同时发现, La 离子具有调节 TiO_2 体系表面氧空位浓度的作用。氧空位有利于光生电子的俘获, 实现光生载流子分离, 从而有利于增强 TiO_2 体系的光催化制氢性能。

[关键词] La 掺杂; TiO_2 纳米颗粒; 溶胶-凝胶法; 光催化; 制氢

[中图分类号] O 643.36

Influence of Rare Earth La Doping on the Photocatalytic Hydrogen Production Performance for TiO_2 Nanoparticles

YANG Guoying¹, ZHANG Hong²

(1. Fuzhou Institute of Education, Minjiang Teachers College, Fuzhou 35001, China;

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: To improve the photocatalytic hydrogen production performance of TiO_2 , rare earth La was chosen as a dopant and La doped TiO_2 nanoparticles were prepared by sol-gel method, and then the influence of La doping on the photocatalytic hydrogen production performance for TiO_2 was investigated. The results indicated that with the increase of La doping content, the absorption edge exhibited red shift and the band gap of the samples was gradually narrowed. Moreover, the photocatalytic hydrogen production performance gradually increased initially up to 3% of La addition and then decreased with the further increase of La doping content. The hydrogen production rate was enhanced to $577.5 \mu\text{mol/g}$ at the La content of 3%, which was 4.1 times higher than that of pure TiO_2 sample, and the sample exhibited good recyclability. The results also revealed that the surface oxygen vacancy concentration can be modulated by La doping. Surface oxygen vacancy was favorable in capturing the photoinduced electrons during the process of photocatalytic reactions, which was benefit to the separation of photoinduced electrons, and the recombination of photoinduced electrons can be effectively refrained, thus the hydrogen production rate was enhanced.

Keywords: La doping; TiO_2 nanoparticles; sol-gel method; photocatalysis; hydrogen production

0 引言

能源是人类社会实现可持续发展的重要保障。能源危机对人类社会的发展形成了极大挑战,特别是石油、天然气等碳基石化能源的大量消耗以及由此带来的环境污染和全球气候变暖问题,对人类生存环境构成的威胁日益显现。因此,寻找可替代的可再生清洁能源迫在眉睫^[1]。作为一种环境友好的新型能源,氢气越来越受到人们的关注^[2],利用太阳能光催化裂解水制氢气被认为是一种有望解决能源问题的途径^[3]。

TiO₂ 作为一种宽带隙半导体 (带隙 $E_g = 3.2 \text{ eV}$), 由于其独特的光、电、磁等性能, 国内外学者已在自清洁^[4]、太阳能电池^[5]、稀磁半导体^[6]等领域对其进行了广泛深入的研究。自 1972 年 Honda 等^[7]首次报导了 TiO₂ 可作为催化剂光解水制氢以来, 其光催化制氢性能备受人们关注, 也为大规模高产量制氢提供了可能。但是, 由于其较宽的光学带隙, TiO₂ 只能吸收紫外光, 导致其光催化制氢性能较低, 为此人们对提高 TiO₂ 光催化制氢性能进行了不少研究^[8]。例如, Jiang 等^[9]采用正电子湮没寿命谱仪 (PALS) 系统研究了氧空位对 TiO₂ 光催化制氢性能的影响, 发现氧空位具有促进电子-空穴对分离的作用, 从而提高了 TiO₂ 光催化制氢性能。Wang 等^[10]通过氢化处理在 TiO₂ 纳米线中引入氧空位, 促进其光催化性能的提高。Chen 等^[11]通过在气氛氛围中对 TiO₂ 进行高温退火处理, 在其表面引入氧空位而使其光催化制氢性能得到极大提高。这些研究发现, 晶格缺陷特别是氧空位缺陷对 TiO₂ 光催化制氢性能有重要影响。晶格中的氧空位具有俘获光生电子的作用, 有利于实现光生载流子的分离, 并有效避免光生载流子的复合, 从而提高 TiO₂ 的光催化制氢性能^[12]。由此可见, 调节 TiO₂ 体系中的氧空位浓度是改善其光催化制氢性能的一种行之有效的途径^[13]。Zhang 等^[14]系统研究了掺杂 La 对 TiO₂ 体系室温铁磁性的影响, 发现 La 离子的掺入对氧空位浓度具有很好的调节作用, 从而增强了 TiO₂ 体系的室温铁磁性。由此可见, 掺杂 La 离子可用于调节 TiO₂ 体系的氧空位浓度, 并因此改善其光催化制氢性能。

基于此, 本工作采用溶胶-凝胶法结合空气氛围煅烧制备样品, 将稀土元素 La 离子作为掺杂剂, 通过掺杂 La 调制 TiO₂ 体系的氧空位浓度, 以期提高其光催化制氢性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 钛酸四丁酯 (分析纯), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 冰醋酸 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 六水合硝酸镧 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 国药集团化学试剂有限公司。

BSA224S 型电子天平, 赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司; BL-200S 型恒温磁力搅拌器, 上海比朗仪器有限公司; SX-4-10 型马弗炉, 上海三亚电炉厂; PW3040/60 型 X 射线衍射仪, 荷兰帕纳科公司; S-4800 型扫描电子显微镜, 日本 Hitachi; UV-2600 型分光光度计, 日本岛津。

1.2 掺杂 La 的 TiO₂ 纳米粉末的制备

采用溶胶-凝胶法制备掺杂 La 的 TiO₂ 纳米粉末 ($\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$, 摩尔分数 $x = 0\%、1\%、2\%、3\%、4\%$)。详细实验过程如下: 按需将一定量钛酸四丁酯滴入 30 mL 无水乙醇并经持续搅拌 30 min 后, 配制成溶液 1; 以冰醋酸、无水乙醇和去离子水的混合液为溶剂, 按所需量加入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 并滴入适量盐酸用以调节溶液的 pH 值, 经磁力搅拌 30 min 后, 配制成溶液 2; 将溶液 2 逐滴加入溶液 1, 并经持续搅拌 4 h 后, 得到所需的前驱体溶胶。将前驱体溶胶在室温下静置陈化 72 h 后得到前驱体凝胶, 并以 100 °C 干燥 24 h 排去溶剂后, 在马弗炉中以 500 °C 煅烧处理 4 h, 制得所需样品。按照 La 掺杂的摩尔分数将系列样品分别命名为 TLO-0、TLO-1、TLO-2、TLO-3 及 TLO-4, 所有样品经研磨后备用。

1.3 掺杂 La 的 TiO₂ 纳米粉末的结构及光吸收性能测试

利用 X 射线衍射仪 (Cu 靶 Ka 辐射, $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$) 表征系列样品的微观结构; 利用扫描电子显微镜结合 X 射线能谱分析表征系列样品的微观形貌、元素组成及元素分布; 利用紫外 - 可见光光度计测试系列样品的光吸收谱。

1.4 掺杂 La 的 TiO₂ 纳米粉末的光催化制氢性能测试

系列样品的光催化制氢性能测试以 300 W 的氙灯 (光波长大约为 300 nm) 作为光源, 采用石英材质的上照式光化学真空反应器, 通过气相色谱仪收集并分析制氢速率, 光源与真空反应器的间距保持在 5 cm。测试过程为: 在 50 mL 去离子水和 5 mL 甲醇的混合液中加入 0.05 g 粉末样品, 并经磁力持续搅拌使催化剂均匀分散。实验前光沉积 0.5 h, 氩气排尽反应器内气体 1 h, 反应时长 3 h, 每 30 min 采集一个数据点。

光催化制氢性能测试后的粉末样品经离心收集 (离心速率 4 000 r/min, 30 min) 后, 用超纯水充分洗净并在 70 °C 下干燥后进行循环利用测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为系列样品的 XRD 谱图, 从中可以看出, 掺杂 La 的 TiO₂ 样品与未掺杂的纯 TiO₂ 样品 (TLO-0) 均表现出相同的 X 射线衍射谱。对照 JCPDS 21 - 1272 的 PDF 卡片可以发现, 所制备的系列样品均为锐钛矿结构。系列样品的 XRD 谱均未出现与 La 或 La₂O₃ 相关的杂相, 表明 La 离子掺入 TiO₂ 晶格中。同时可以看出, 对应于 (101) 晶面的衍射峰强度随 La 离子掺杂的摩尔分数增加而逐渐下降、宽度也依次展宽, 表明 La 离子的掺入导致了 TiO₂ 锐钛矿结构结晶度下降, 并产生了晶格畸变。为了进一步揭示 La 离子掺杂对 TiO₂ 晶体结构的影响, 分别利用谢乐公式

$$D = 0.89\lambda / (\beta \cos \theta)$$
 (1)

和布拉格公式

$$\lambda = 2d \sin \theta$$
 (2)

计算了系列样品的平均晶粒尺寸 D 、(101) 晶面的晶格间距 d 以及晶胞体积 V_{cell} , 计算结果如表 1 所示。式 (1)、(2) 中 θ 为布拉格衍射角, β 为衍射峰的半高宽 (FWHM), $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ 。

由表 1 可以看出, 随着 La 掺杂的摩尔分数增加, 系列样品 (101) 晶面的衍射峰依次往低衍射角方向推移, 平均晶粒尺寸逐渐减小, 表明 La 离子的掺入对 TiO₂ 晶格产生了较显著的影响。由于 La 离子半径 (0.103 nm) 大于 Ti 离子半径 (0.068 nm)^[15], 当 La 离子掺杂进入 TiO₂ 晶格并替代 Ti 位后, 将导致衍射峰向低衍射角方向推移并使平均晶粒尺寸减小。

由于化合价不同, 当 La 离子进入 TiO₂ 晶格并替代 Ti 位后, 将导致 TiO₂ 体系产生化学计量比偏离, 为了满足电中性要求, TiO₂ 晶格中将产生氧空位, 且氧空位浓度将随着 La 离子掺杂的摩尔分数的变化而变化。现有的研究表明, TiO₂ 晶格中的氧空位浓度变化将导致其晶格产生畸变^[16-17]。根据 Zhang 等^[6] 及 Srinivas 等^[18] 报道的结果可知, TiO₂ 晶格中氧空位浓度的变化趋势可通过晶格常数 a 、 c 两者比值 ($c:a$) 的变化趋势反映出来。因此, 本工作根据 XRD 谱图计算了系列样品的晶格常数 a 、 c 及其比值 ($c:a$), 如表 1 所示。由计算结果可知, 随着 La 离子掺杂的摩尔分数的增加, 比值

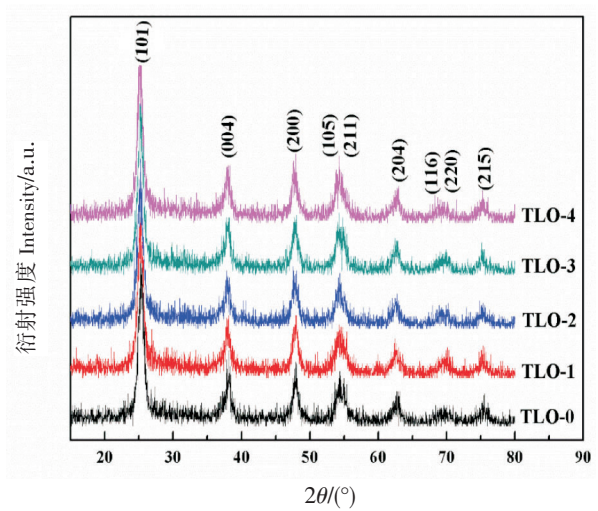


图 1 系列 Ti_{1-x}La_xO₂ 样品的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns for all the Ti_{1-x}La_xO₂ Samples

($c:a$) 先依次递增,当掺杂的摩尔分数超过 3% 时,比值($c:a$) 再开始下降。这表明 $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ 体系中的氧空位浓度也呈现先递增再降低的变化趋势^[6,18]。Liu 等^[19]也在掺杂 La 的 TiO_2 体系中根据掺杂引起的晶格畸变观察到了相似的氧空位浓度变化趋势。Zhang 等^[20]研究发现,由于 La—O 键的化学键强度强于 Ti—O 键,La 离子掺入 TiO_2 体系后将置换 Ti 离子位而形成 La—O 键,并且他们通过计算发现掺杂 La 的 TiO_2 其表面氧空位的形成能低于未掺杂的纯 TiO_2 。由此可见,掺杂 La 易于在 TiO_2 体系的表面产生氧空位,且掺杂量的增加将在一定范围内导致表面氧空位浓度增大。

表 1 系列样品的晶格参数
Tab. 1 Lattice parameters for all the samples

样品 Sample	2θ	D/nm	d/nm	a/nm	c/nm	c: a	$V_{\text{cell}}/\text{nm}^3$
TLO-0	25.34	16.11	0.351 1	0.379 7	0.943 0	2.484	0.135 9
TLO-1	25.28	12.99	0.352 2	0.380 3	0.945 4	2.486	0.136 2
TLO-2	25.22	11.85	0.353 1	0.380 5	0.949 7	2.496	0.138 6
TLO-3	25.16	10.60	0.353 8	0.380 4	0.951 2	2.500	0.139 0
TLO-4	25.08	10.06	0.355 0	0.382 1	0.952 6	2.493	0.138 6

Siah 等^[21]系统研究了掺杂 La 的 TiO_2 晶格的表面化学态。他们发现随着掺杂的摩尔分数增加,La 离子并入 TiO_2 晶格后将在 TiO_2 晶格中形成 Ti—O—La 键,Ti—O—La 键对体系的表面氧空位具有抑制作用,从而导致表面氧空位浓度下降。这就很好地解释了本工作中 La 离子掺杂的摩尔分数高于 3% 时氧空位浓度下降的原因。Sadhu 等^[22]也同样将 La 掺杂 TiO_2 体系中氧空位浓度随掺杂的摩尔分数增加而下降的现象归因于 Ti—O—La 键的抑制作用。

2.2 SEM 及 EDS 分析

图 2 为系列 $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ 样品的 SEM 图。可以看出所有样品均具有相似的微观形貌,直径约为 10~20 nm 的球形颗粒。随着 La 掺杂的摩尔分数增加,球形颗粒尺寸具有逐渐减小的趋势。

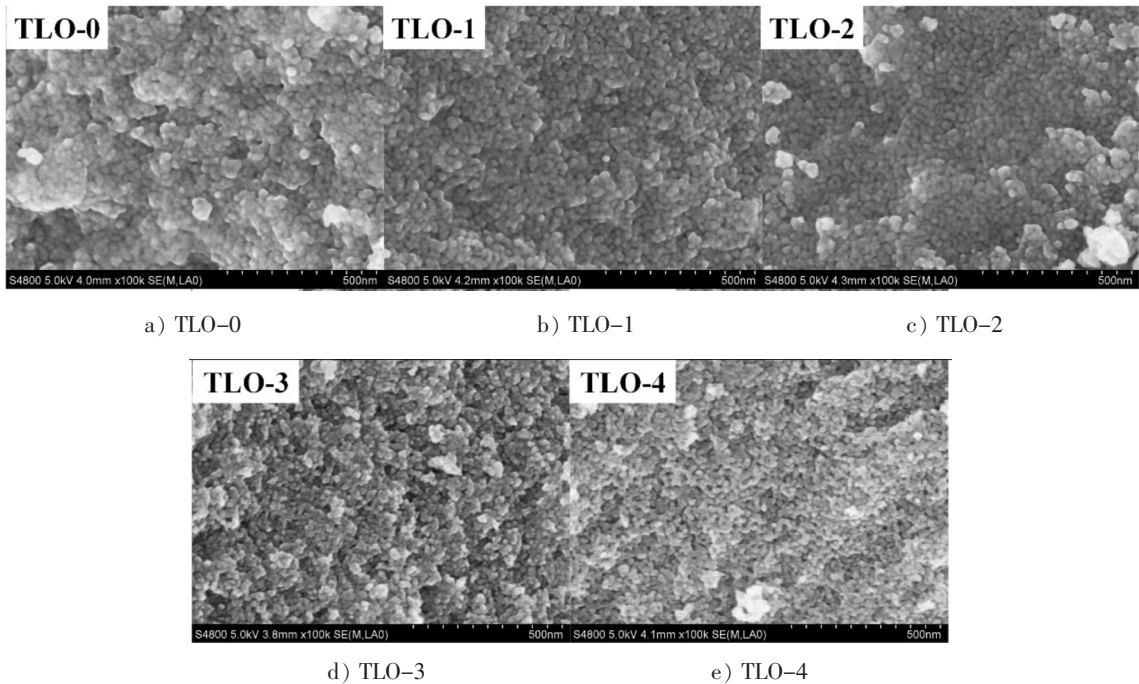


图 2 系列样品的 SEM 图
Fig.2 SEM images for all the $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ samples

为了确定所制备的粉末为 $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ 样品, 采用 X 射线能谱 (EDS) 分析了系列样品的元素组成及元素分布, 其中 TLO-3 样品的 EDS 能谱及各元素的分布分别如图 3 所示。可以看出 TLO-3 样品包含了 Ti、O、La 三种元素, 且 La 元素均匀地分布于 TiO_2 体系中。其他掺杂 La 的 TiO_2 样品具有相似的 EDS 谱和元素组成。由 SEM 及 EDS 分析并结合 XRD 分析结果可知所制备的样品为掺杂 La 的 TiO_2 纳米粉末。

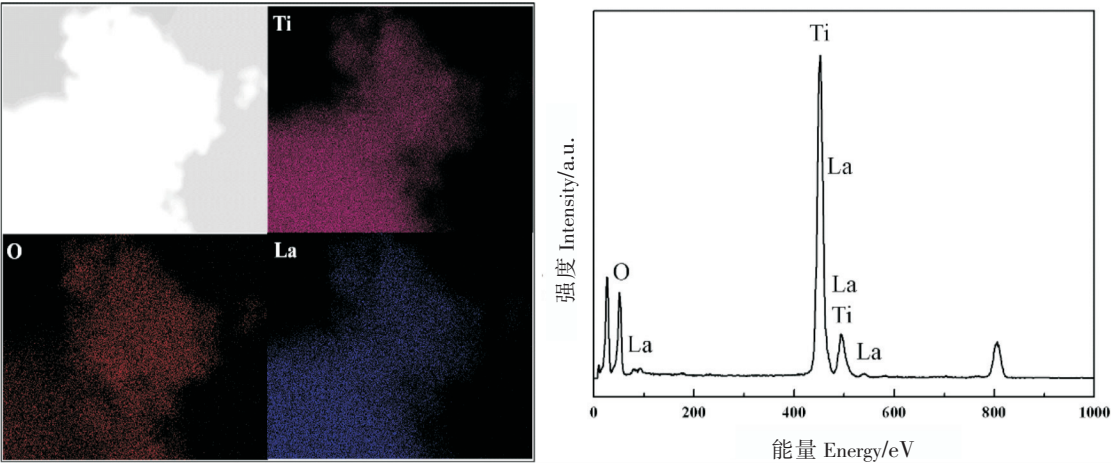
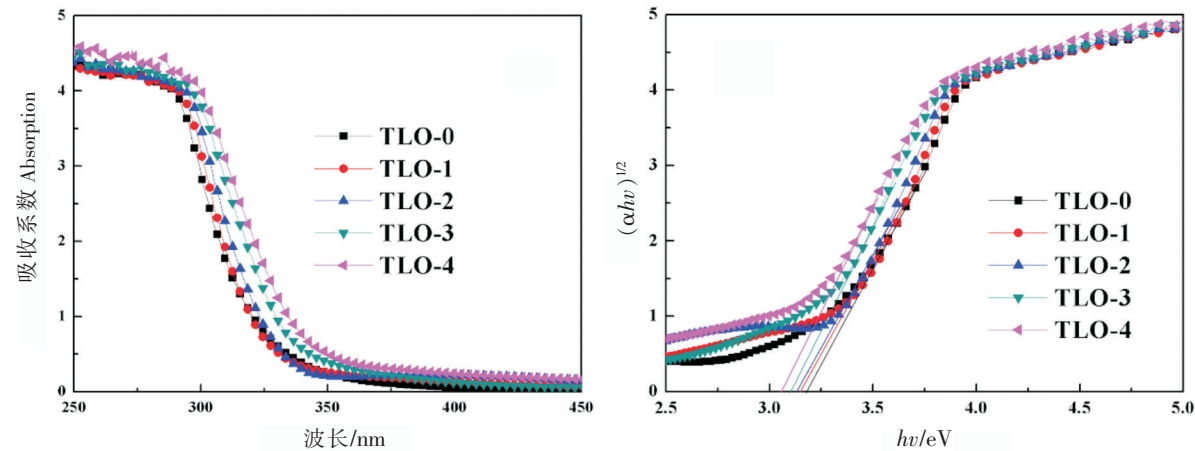


图 3 样品 TLO-3 的元素分布及 EDS 能谱

Fig.3 The element mappings for Ti,O and La,EDS spectrum for sample TLO-3

2.3 光吸收性能分析

图 4a 为系列样品的紫外-可见光吸收谱。可以看出, 系列样品在 300 ~ 350 nm 波长范围内均出现了吸收边, 且随着 La 掺杂的摩尔分数增加, 吸收边依次出现红移现象, 这是由于稀土元素 La 的 f 电子与 TiO_2 导带或价带之间产生了电荷跃迁^[23]。系列样品光吸收特性的变化进一步表明 La 离子已并入 TiO_2 晶格中。系列 $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ 样品的光学带隙可利用吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 的关系及光学带隙、 E_g 间的关系, 对吸收谱进行 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 关系拟合来确定 (其中 h 为普朗克常量, ν 为可见光频率), 拟合结果如图 4b 所示。各样品的光学带隙分别为 3.19, 3.15, 3.13, 3.10, 3.05 eV。可以看出, 随着 La 掺杂的摩尔分数的增加, 体系的光学带隙依次降低。这是由于 La 离子的掺入导致晶格畸变并产生空位缺陷, 从而在 TiO_2 禁带位置产生杂质能级, 使其带隙变窄^[24]。



a) 光吸收谱 UV-VIS absorption spectra

b) $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 关系拟合曲线 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ plot and the value of E_g

图 4 系列样品的光吸收谱及 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 关系拟合曲线

Fig.4 UV-VIS absorption spectra and $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ plot and the value of E_g for all the samples

2.4 光催化制氢性能分析

图 5 为系列样品的光催化制氢量随光照时间的变化曲线。从图 5 中可以看出，掺杂 La 的 TiO_2 样品（TLO-1、TLO-2、TLO-3、TLO-4）光催化制氢性能均高于未掺杂的纯 TiO_2 样品（TLO-0），表明掺杂 La 离子较大地提高了 TiO_2 纳米粉末的光催化制氢性能。系列样品的 3 h 光催化制氢量随 La 掺杂的摩尔分数变化的趋势如图 6 所示。从图 6 中可以看出随着 La 离子掺杂的摩尔分数增加， TiO_2 纳米粉末的光催化制氢量依次递增，当掺杂的摩尔分数 $x=3\%$ 时，体系的 3 h 光催化制氢量达到最大（ $577.5\text{ }\mu\text{mol/g}$ ），比未掺杂的 TLO-0 样品增强了 4.1 倍。当 La 离子掺杂的摩尔分数进一步增大时，体系的制氢量开始下降。从上述分析可以看出，系列样品光催化制氢性能的变化趋势与体系表面氧空位浓度的变化趋势一致，表明表面氧空位浓度对 TiO_2 体系的光催化制氢性能具有重要影响。

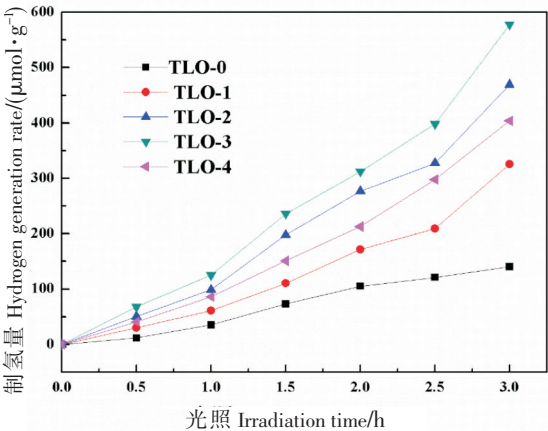


图 5 系列样品的光催化制氢性能

Fig.5 Photocatalytic hydrogen generation as a function of irradiation time for all the samples

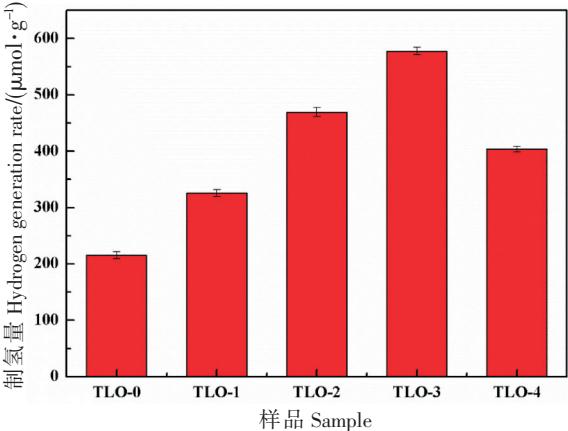


图 6 系列样品在光照 3 h 的制氢量

Fig.6 The corresponding hydrogen generation rates for 3 h irradiation

光催化降解水制氢的过程可概括为：催化剂光吸收→产生光生载流子→光生载流子的复合与分离→光生载流子转移到界面处与水分子反应生成氢气。由此可见，促进光生载流子的有效分离并避免电子-空穴对复合，是提高 TiO_2 体系光催化制氢性能的关键。

已有的报道表明， TiO_2 体系中的氧空位浓度具有俘获电子的作用^[25-26]。当光生电子被氧空位俘获后，可有效实现光生载流子的分离，并避免光生载流子的复合，从而有利于增强其光催化制氢性能。由此可知，用低摩尔分数的 La 离子掺杂（ $x=0\% \sim 3\%$ ）时， TiO_2 体系的氧空位浓度增加将促进光生载流子的分离，从而促使其光催化制氢性能增强；而当 La 离子的摩尔分数进一步增大（ $x > 3\%$ ）时，体系氧空位浓度递减导致了其光催化制氢性能依次减弱。因此， TiO_2 体系的光催化制氢性能与其表面氧空位浓度具有一致的变化趋势，合适的表面氧空位浓度将有利于提高其光催化制氢性能。

为了进一步探究掺杂 La 的 TiO_2 的光催化再循环能力和光催化稳定性，本工作对 TLO-3 样品进行了循环利用测试，结果如图 7 所示。由图 7 可以看出，经过 5 次循环使用后，TLO-3 样品的 3 h 光催化制氢量仍达到 $54.1\text{ }\mu\text{mol/g}$ ，其光催化制氢性能比首次使用仅下降了

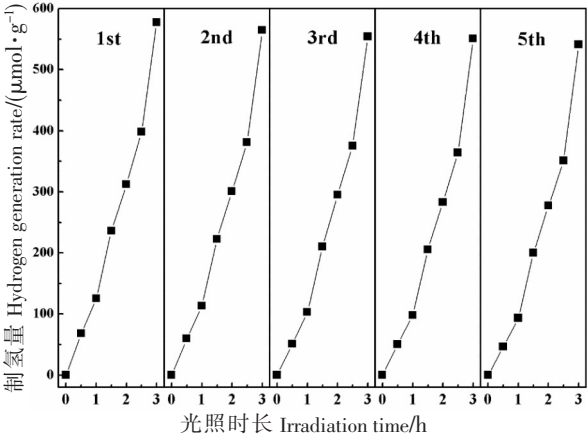


图 7 样品 TLO-3 经 5 次循环使用过程的制氢量

Fig.7 Recyclability of sample TLO-3: cycling tests of photocatalytic hydrogen generation as a function of irradiation time for five cycles

6.3%。这表明 TLO-3 样品具有良好的循环利用稳定性。

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了系列掺杂 La 的 TiO₂ 纳米粉末, 并研究了掺杂 La 对 TiO₂ 纳米粉末光催化制氢性能的影响, 得到如下结论:

1) 所制备的掺杂 La 的 TiO₂ 样品为锐钛矿结构, La 元素均匀地分散于 TiO₂ 体系中, 且 La 离子的掺入对 TiO₂ 体系表面氧空位浓度具有调节作用。

2) 掺杂 La 离子使 TiO₂ 纳米粉末的吸收边产生红移, 禁带宽度逐渐减小。

3) La 离子的掺入对 TiO₂ 纳米粉末的光催化制氢性能有很大影响。制氢性能随 La 离子的掺入量增大呈现先增大后减小的趋势。当掺杂的摩尔分数为 3% 时, 体系光催化 3 h 的制氢性能比纯 TiO₂ 纳米粉末增强了 4.1 倍, 达到 577.5 μmol/g, 且经过 5 次循环利用后仍表现出良好的光催化稳定性。

4) 掺杂体系表面氧空位是其光催化制氢性能增强的重要原因。表面氧空位通过俘获光生电子实现光生载流子的分离, 并有效避免了光生载流子的复合, 从而有利于增强其光催化制氢性能。

[参考文献]

- [1] SUN T, LIU E Z, FAN J, et al. High photocatalytic activity of hydrogen production from water over Fe doped and Ag deposited anatase TiO₂ catalyst synthesized by solvothermal method [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228(15): 896-906.
- [2] SUN T, LIU E Z, LIANG X H, et al. Enhanced hydrogen evolution from water splitting using Fe-Ni codoped and Ag deposited anatase TiO₂ synthesized by solvothermal method [J]. Applied Surface Science, 2015, 347(30): 696-705.
- [3] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. Nature Materials, 2009, 8(8): 76-80.
- [4] ZHANG H, LIU Y C, WU Y B, et al. Superhydrophilic and highly transparent TiO₂ films prepared by dip coating for photocatalytic degradation of methylene blue [J]. Journal of Nanoscience Nanotechnology, 2015, 15(3): 2531-2536. DOI:10.1166/jnn.2015.9819.
- [5] ZHU G, PAN L K, XU T, et al. Cascade structure of TiO₂/ZnO/CdS film for quantum dot sensitized solar cells [J]. Journal of Alloy and Compounds, 2011, 509(29): 7814-7818.
- [6] ZHANG H, CHEN M X, WANG Y Z, et al. Correlation between oxygen vacancies and room temperature ferromagnetism in Ti_{0.94}Co_{0.03}La_{0.03}O₂ nanoparticles influenced by different post annealing treatment [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2018, 86(1): 162-169.
- [7] HONDA K, FUJISHIMA A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972(238): 37-38.
- [8] MATSUOKA M, KITANO M, TAKEUCHI M, et al. Photocatalysis for new energy production recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production [J]. Catalysis Today, 2007, 122(1/2): 51-61.
- [9] JIANG X D, ZHANG Y P, JIANG J, et al. Characterization of oxygen vacancy associates within hydrogenated TiO₂: a positron annihilation study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(42): 22619-22624. DOI:10.1021/jp307573c.
- [10] WANG G M, WANG H Y, LING Y C, et al. Hydrogen-treated TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting [J]. Nano Letters, 2011, 11(7): 3026-3033. DOI:10.1021/nl201766h.
- [11] CHEN X, LIU L, YU P Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals [J]. Science, 2011, 331(6018): 746-750. DOI:10.1126/science.1200448.
- [12] HOU L L, ZHANG M, GUAN Z J, et al. Effect of annealing ambience on the formation of surface/bulk oxygen vacancies in TiO₂ for photocatalytic hydrogen evolution [J]. Applied Surface Science, 2018, 428(15): 640-647.
- [13] YANG G, WANG T, YANG B, et al. Enhanced visible-light activity of F-N co-doped TiO₂ nanocrystals via nonmetal impurity, Ti³⁺ ions and oxygen vacancies [J]. Applied Surface Science, 2013, 287(15): 135-142.

- [14] ZHANG H, OUYANG X H, YANG B, et al. Synergistic effect of La and Co co-doping on room-temperature ferromagnetism enhancement of TiO_2 nanoparticles [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(6): 6362-6369.
- [15] ULRICH A, HE Y, CHENG H, et al. Influence of subsurface defects on the surface reactivity of TiO_2 : water on anatase (101) [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(2): 1278-1284. DOI:10.1021/jp910492b.
- [16] LI X Y, XIAO J R, WANG Z Y, et al. Structural and magnetic properties of Mn: TiO_2 films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2012, 177(11): 869-872.
- [17] LI X Y, WU S X, HU P, et al. Structures and magnetic properties of p-type Mn: TiO_2 dilute magnetic semiconductor thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(11): 043913. DOI:10.1063/1.3204493.
- [18] SRINIVAS K, REDDY P V. Synthesis, structural, and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ -diluted magnetic semiconductors [J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2014, 27(11): 2521-2538.
- [19] LIU Y, ZHOU S, LI J M, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 with water vapor on surface La-modified TiO_2 nanoparticles with enhanced CH_4 selectivity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168-169: 125-131.
- [20] ZHANG J Y, ZHAO Z Y, WANG X Y, et al. Increasing the oxygen vacancy density on the TiO_2 surface by La-doping for dye-sensitized solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(43): 18396-18400. DOI:10.1021/jp106648c.
- [21] SIAH W R, LINTANG H O, YULIATI L. Role of lanthanum species in improving the photocatalytic activity of titanium dioxide [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(1): 159-167. DOI:10.1039/C6CY01991A.
- [22] SADHU S, PODDAR P. Growth of oriented single crystalline La-doped TiO_2 nanorod arrays electrode and investigation of optoelectronic properties for enhanced photoelectrochemical activity [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(26): 10363-10369. DOI:10.1039/c3ra40746b.
- [23] BORGARELLO E, KIWI J, GRATZEL M, et al. Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104(11): 2996-3002. DOI:10.1021/ja00375a010.
- [24] YU L, YANG X F, HE J, et al. A fluorine free method to synthesize nitrogen and lanthanum co-doped TiO_2 nanocrystals with exposed {001} facets for enhancing visible-light photocatalytic activity [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 399: 42-47.
- [25] SERPONE N, LAWLESS D, KHAIRUTDINOV R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO_2 particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor? [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(45): 16646-16654. DOI:10.1021/j100045a026.
- [26] CHOUDHURY B, CHOUDHURY A. Room temperature ferromagnetism in defective TiO_2 nanoparticles: role of surface and grain boundary oxygen vacancies [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(20): 203906.

(责任编辑 朱雪莲 英文审校 黄力行)