

柠檬酸络合 sol-gel 法原位合成 rGO-La³⁺/TiO₂ 及其光催化性能

李翠霞, 曾鹏飞, 杨志忠, 谭高伟, 吴强红, 林 焰

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 首先采用 Hummers 法制备氧化石墨烯 (GO), 然后用柠檬酸络合溶胶-凝胶法原位合成 GO-La³⁺/TiO₂, 再经硼氢化钠还原得到石墨烯-La³⁺/TiO₂ (rGO-La³⁺/TiO₂) 复合材料; 利用 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM)、荧光光谱 (PL) 对其进行表征分析。研究了 GO 加入量对复合材料光催化效率的影响及复合光催化剂投入量对甲基橙降解率的影响。结果表明: 柠檬酸络合法可以有效改善纳米 La³⁺/TiO₂ 在 rGO 表面的分散情况; rGO-La³⁺/TiO₂ 复合光催化剂的光催化活性明显高于 La³⁺/TiO₂, GO 加入量对复合材料光催化性能影响很大; 降解甲基橙时, 复合光催化剂最佳投入量为 0.10 g。

关键词: La³⁺/TiO₂; 石墨烯; 柠檬酸; 溶胶-凝胶; 光催化

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0543-05

锐钛矿晶型 TiO₂ 具有氧化能力强、化学稳定性高、廉价、无毒、光催化反应条件温和、无二次污染、可重复利用等诸多优点, 在工业废水处理、空气净化、杀菌消毒等方面受到广泛关注^[1-3]。但一方面由于其禁带宽度约为 3.2 eV, 只能用紫外光活化, 导致太阳光利用率低; 另一方面其光生电子和光生空穴分离转移速度慢、复合率高, 导致光催化量子效率降低。为此, 很多研究者将研究重点集中在 TiO₂ 的可见光改性和提高催化效率上, 采用的主要方法有贵金属沉积、掺杂改性 (包括稀土离子掺杂、过渡金属离子掺杂、非金属元素掺杂等)、半导体复合、表面光敏化等。其中, 掺杂是提高 TiO₂ 在可见光区域的吸收以及光催化活性的有效途径之一。介瑞华等^[4]以硝酸镨和钛酸异丙酯为原料, 通过炭黑吸附高温水热法制得掺杂镨量为 0.07% 的纳米 Pr³⁺/TiO₂ 粉体。光催化降解实验结果表明, 炭黑吸附后 TiO₂ 的光催化活性在一定时间内比没有炭黑的提高了将近 2 倍, 在紫外灯照射下 Pr³⁺/TiO₂ 能在 60 min 内对亚甲基蓝的降解率达到 93%。Hattori 等^[5]采用 Sol-gel 法在玻璃上制备了 F 掺杂 TiO₂ 膜, 发现 F 掺杂显著提高了 TiO₂ 的光催化活性。吴俊明等^[6]采用溶胶-凝胶法制备了铈、氮共掺杂 TiO₂, 实验结果表明改性后的 TiO₂ 晶粒增长速度减慢, 团聚现象减弱, 表面积增大, 光响应范围扩展至可见光区, 共掺杂的 TiO₂ 对甲基橙的降解效率可达 92%。

石墨烯作为一种新型的碳纳米材料, 具有独特的二维表面结构、良好的导电、导热性质及超大的比表面积, 使其在锂离子电池、太阳能电池、多相催化、电子信息材料等诸多领域中备受青睐^[7,8]。首先, 石墨烯独特的电子传输特性可降低光生电子和光生空穴的复合; 其次, 石墨烯的大比表面积和三维褶皱结构不仅使其成为纳米粒子的最佳载体, 而且可以吸附大量污染物, 为光催化反应提供了理想的反应位, 有利于反应的进行^[9]。因此, 将 TiO₂ 负载在石墨烯表面制备的石墨烯-TiO₂ 复合光催化材料可能成为理想的新型光催化剂。Zhang 等^[10]通过热力学反应合成了石墨烯-P25 复合光催化剂, 与 P25 相比, 复合催化剂发生红移 20 nm, 光催化活性提高了近 15 倍。Gan 等^[11]以异丙醇钛为钛源, 经一步水热法制备得到金红石相 TiO₂-石墨烯复合材料。在紫外光下对罗丹明 B 以及可见光下对甲基橙光降解效果, 考察了石墨烯用量对复合材料光催化性能的影响。研究表明与纯金红石相 TiO₂ 相比, 复合材料具有较大的比表面积; 当氧化石墨烯浓度为 0.5 mg mL⁻¹ 时, 复合材料的光催化性能最好。耿静漪等^[12]的研究则表明制备及引入石墨烯的方法对石墨烯-TiO₂ 复合光催化材料的光催化活性影响很大, 原位制备的复合光催化剂的光催化活性最高。

稀土 La 元素因其特殊的电子层结构, 具有一般元素无法比拟的光谱特性。Xu 等^[13]用稀土 La³⁺ 掺杂 TiO₂,

收稿日期: 2016-02-01

基金项目: 甘肃省自然科学基金 (1112RJ2A013); 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室开放基金 (SKL1318); 兰州理工大学博士基金 (010441)

作者简介: 李翠霞, 女, 1972 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0913-2976378, E-mail: licx2007@lut.cn

发现适量的 La^{3+} 掺杂可有效延长催化剂的光吸收波长, 提高光催化效果。石墨烯是憎水性的, TiO_2 是亲水性的, 因此, 如何解决二者的不相容问题使纳米 TiO_2 均匀分布在石墨烯表面, 从而制备出光催化性能更佳的复合光催化剂是当前研究的关键问题。本实验采用柠檬酸作为钛酸四丁酯的水解抑制剂和氧化石墨烯 (GO) 的表面活性剂, 用溶胶-凝胶法一步制备氧化石墨烯- $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ ($\text{GO-La}^{3+}/\text{TiO}_2$), 再用硼氢化钠还原得到石墨烯- $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ ($\text{rGO-La}^{3+}/\text{TiO}_2$) 复合材料, 并考察 GO 载体加入量对其光催化性能的影响。

1 实验

实验所用试剂有 270 μm 天然鳞片石墨、高锰酸钾、硝酸钠、钛酸四丁酯 ($\geq 98\%$)、六水硝酸镧 ($\geq 99\%$)、柠檬酸 ($\geq 99.5\%$)、浓硫酸 (95%~98%)、无水乙醇 ($\geq 99.7\%$)、30% 的过氧化氢、浓盐酸 (36%~38%)、氯化钡、硼氢化钠 ($\geq 98\%$)、浓硝酸 (65%~68%)、甲基橙, 均为分析纯化学试剂, 实验用水均为蒸馏水。

实验所用仪器设备有: SX-4-10 型箱式电阻炉; KH-50B 型超声清洗器; TG16-WS 型高速离心机; DF-101S 型恒温磁力搅拌器; AL204 型电子天平; 7230G 型可见光分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司; 250 W 的 GYZ250 型高压水银荧光灯; D8/axs 型 X-射线衍射仪, 德国 BRUKER 公司; F97Pro 荧光分光光度计, 上海棱光技术有限公司, 激发光源为氙灯, 激发波长 310 nm, 扫描范围 350~500 nm, 室温条件下测试。TecnaiG²F20 透射电子显微镜, FEI 公司。

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 。25 mL 无水乙醇和 3.5 g 柠檬酸混合搅拌至完全溶解; 加入 0.164 g 六水硝酸镧搅拌至完全溶解, 再加入 5 mL 钛酸四丁酯搅拌 30 min, 缓慢滴加 1 mL 蒸馏水, 继续搅拌一段时间, 得到镧掺杂二氧化钛前驱体溶胶, 溶胶经干燥、研磨, 在马弗炉中 450 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 3 h, 得到 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 复合材料, 记为样品 a。

采用 Hummers 法制备 GO^[14]。向放置在冰水浴 ($T < 5^{\circ}\text{C}$) 中的干燥三口烧瓶中加入 50 mL 浓硫酸, 磁力搅拌条件下缓慢加入 2 g 鳞片石墨。持续搅拌 30 min 后, 加入 1 g 硝酸钠和 7 g 高锰酸钾反应 2 h, 溶液呈墨绿色, 再加热至 35 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h, 滴加 92 mL 蒸馏水 ($T < 98^{\circ}\text{C}$), 升温至 92 $^{\circ}\text{C}$ 反应 15 min。加入 150 mL 蒸馏水, 终止反应, 加入 10 mL 过氧化氢, 静置过夜。酸洗、水洗至无 SO_4^{2-} 且呈中性, 离心分离、烘干得到黑色 GO 固体。将黑色固体加入到适量蒸馏水中超声一段时间, 得到 GO 分散液。向分散液中加入一定量的硼氢化钠, 持续搅拌条件下反应 30 min, 用蒸馏水

清洗至中性, 离心分离、烘干, 得到 rGO, 记为样品 f。

将上述溶胶与不同量的 GO (GO 载体占复合光催化材料的质量分数分别为 5%, 10%, 15%, 20%, 分别记为样品 b、c、d、e) 混合搅拌 30 min 即得到 $\text{GO-La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 复合材料前驱体溶胶。溶胶经干燥、研磨, 在马弗炉中 450 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 3 h, 得到 $\text{GO-La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 复合材料。将 $\text{GO-La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 分散到一定量的蒸馏水中, 搅拌均匀后加入一定量的硼氢化钠还原得到 $\text{rGO-La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 复合材料, 实验过程同 rGO。

取 0.10 g 样品 (研究催化剂投入量的实验除外) 加入到 100 mL 浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液 ($\text{pH}=3$) 中, 避光搅拌 30 min。然后再向混合液加入 2 mL 过氧化氢溶液, 开启灯光, 每间隔 10 min 取一次试样, 高速离心后取上层清液用 7230G 型可见分光光度计检测其光催化性能。光催化反应装置为自制, 光源为 250 W 高压汞灯, 距离反应液面 15 cm。光催化效率计算公式如下:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

其中, C_0 —吸附平衡时甲基橙的浓度, C_t —反应时间为 t 时甲基橙的浓度。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的结构与形貌分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为加入不同量的氧化石墨烯, 经过硼氢化钠还原得到的不同组成 $\text{rGO-La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 复合材料的 XRD 图谱。由图可知, 未加入 GO 的样品 a 在 2θ 分别为 25.3 $^{\circ}$ 、37.8 $^{\circ}$ 、48.2 $^{\circ}$ 、54.0 $^{\circ}$ 、62.8 $^{\circ}$ 附近出现衍射峰,

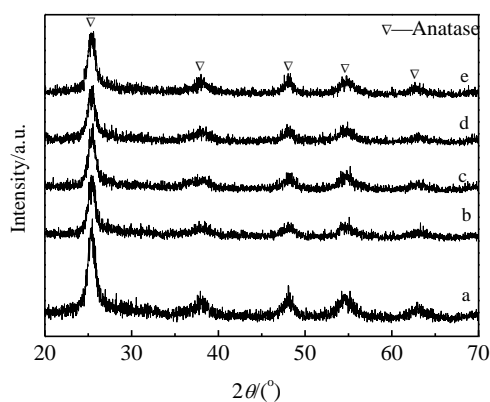


图 1 加入不同量 GO 制备的 $\text{rGO-La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 复合材料 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{rGO-La}^{3+}/\text{TiO}_2$ composites synthesized

with different contents of GO

与标准PDF卡片 (JCPDS No.89-4921) 对照可知: 上述各衍射峰分别与锐钛矿型TiO₂的 (101)、(004)、(200)、(105)、(204) 晶面衍射峰对应。加入不同量GO的rGO-La³⁺/TiO₂复合材料 (样品b、c、d、e) 的XRD图谱与La³⁺/TiO₂的图谱相似, 说明复合材料中的La³⁺/TiO₂均为锐钛矿型; 值得注意的是XRD图谱在26°附近均未出现石墨烯的(002)特征衍射峰, 这是因为此衍射峰与锐钛矿型TiO₂的(101)晶面衍射峰峰位较近发生重叠所致。另外, 对比样品a与样品b、c、d、e的XRD图谱可看出, 各复合材料的衍射峰均明显宽化; 利用Scherrer公式计算样品中TiO₂的平均晶粒尺寸, 得出样品a中TiO₂的粒径约为8 nm, 样品b、c、d、e中TiO₂的粒径约为7 nm。这是由于TiO₂与石墨烯复合过程中, 可利用石墨烯规整的二维平面结构作为其载体提高TiO₂的分散程度^[15,16], 从而有效的抑制TiO₂晶粒的团聚和长大, 获得较小的晶粒。

2.1.2 TEM分析

图2a为rGO (样品f) 的TEM照片, 照片中带皱褶的透明薄纱状物质就是经硼氢化钠还原后的石墨烯, 皱褶的存在可降低其表面能, 提高稳定性。这与Giritçö等^[17]的研究结果一致。图2b, 2c分别为加入15%GO还原后得到的rGO-La³⁺/TiO₂复合材料 (样品d) 的TEM和HRTEM照片, 照片中分布在薄纱上颜色较深的细小颗粒物即为La³⁺/TiO₂纳米粒子。从图中可以看出, La³⁺/TiO₂纳米粒子大小均一, 非常均匀的分布在石墨烯的表面, 无论是石墨烯的皱褶处还是平展部分都布满La³⁺/TiO₂纳米粒子。这可能是因为柠檬酸与钛酸四丁酯前驱体发生单齿配位的络合反应, 取代前驱体中的部分烷氧基, 形成的络合物具有较大空间位阻, 可有效降低前驱体的水解速度, 阻止sol-gel过程中大颗粒的生成, 获得稳定溶胶, 同时La³⁺进入网络实现均匀掺杂^[18,19]; GO边缘有衍生羧酸基而平面上主要为羟基和环氧基团, 这最终会导致TiO₂在rGO边缘处分布多, 而平面处很少^[12]。溶胶中柠檬酸的引入有效解决

了此问题。由于柠檬酸含有一个羟基和三个羧酸基, 与钛酸四丁酯前驱体发生单齿配位后的柠檬酸仍有剩余的羟基和羧基可分别与GO表面的官能团羧酸基、羟基和环氧基团反应, 这就使钛的络合物以分子状均匀分布在整个GO的表面, 再经热处理和硼氢化钠还原即可原位合成粒径细小均一、均匀分布在rGO上的La³⁺/TiO₂复合材料。图2c是rGO-La³⁺/TiO₂复合材料的高分辨透射电镜 (HRTEM) 照片。由图可知, 分布在rGO表面的La³⁺/TiO₂粒径为6~8 nm, 这与XRD计算得到的数据项吻合。照片中具有致密、规则晶向晶格的晶面间距为0.35 nm, 与锐钛矿型二氧化钛 (101) 晶面间距一致^[20]。

2.1.3 荧光发射 (PL) 光谱

半导体光催化剂受到光激发后会产生光生电子和光生空穴, 部分光生电子和光生空穴复合并以光的形式释放出来, 发出荧光。因此, 荧光发射光谱中的荧光强度越高说明光生电子和光生空穴的复合率越高; 相反, 荧光强度越低则意味着光生电子和光生空穴的分离越有效^[21,22]。从样品的荧光发射光谱 (图3) 可以看出, 带隙激发后的电子和空穴复合发出的荧光强度峰的强度有区别。未引入rGO样品a的荧光发射光谱相对强度最高, 随后依次为样品b>样品c>样品e>样品d; 同时, 引入rGO的复合材料样品的荧光发射峰位比未引入样品的峰位发生了2~4 nm红移, 样品e的红移量最大。这表明引入rGO可以降低光生电子和光生空穴的复合率, 延长它们的寿命从而提高复合材料的光催化效率; 并且随着rGO引入量的增加复合材料中的光生电子和光生空穴的复合率先降低再回升, 呈倒“V”形关系, 引入量为15%时复合率最低, 光生载流子寿命最长, 意味着其光催化效率最高 (这一结果在2.2.1光催化性能测试中得到了验证)。这是因为rGO能够捕获从La³⁺/TiO₂中激发出来的光生电子, 从而抑制光生电子空穴的复合。rGO载体量过低, 不能有效抑制光生电子和空穴的复合, 随着载体量的增加, 抑制

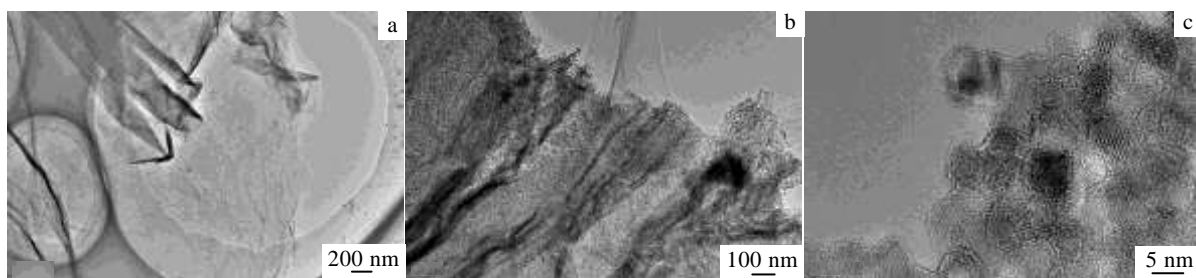


图 2 rGO的TEM和rGO-La³⁺/TiO₂复合材料的TEM及HRTEM照片

Fig.2 TEM image of rGO (a); TEM image (b) and HRTEM image (c) of rGO-La³⁺/TiO₂ composite

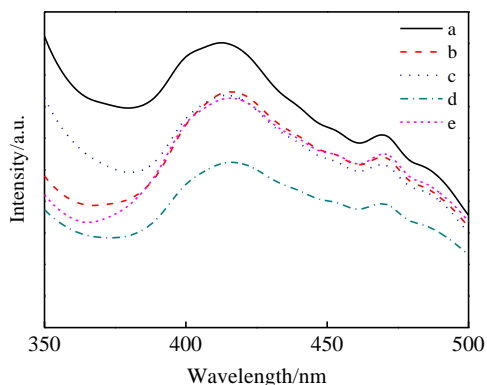


图3 加入不同量GO制备的rGO-La³⁺/TiO₂复合材料荧光发射光谱

Fig.3 Photoluminescence spectra of rGO-La³⁺/TiO₂ composites synthesized with different contents of GO

程度增强。但载体量过多，产生光生载流子的有效成分La³⁺/TiO₂会相应减少过多；另外，过多的rGO可以作为一种再复合中心，反而会促进光生电子-空穴对在其体内重新复合^[23]。

2.2 复合材料的光催化性能

2.2.1 载体量对光催化性能的影响

为研究氧化石墨烯加入量对复合材料光催化性能的影响，在相同条件下测试了各样品的光催化性能，其结果见图4。在相同条件下，纯rGO（样品f）对甲基橙的降解率很小，但在La³⁺/TiO₂中引入rGO可以显著提高复合材料对甲基橙的降解率。随着rGO载体量的增加rGO-La³⁺/TiO₂复合材料对甲基橙的降解率先增大后减小，当GO的加入量为15%时，复合材料对甲基橙的降解率最大，光照40 min可达95.5%。这是因为石墨烯本身虽不具有明显的光催化能力，但却具有很强的电子传输能力，能有效的传输电子，可通过提高复

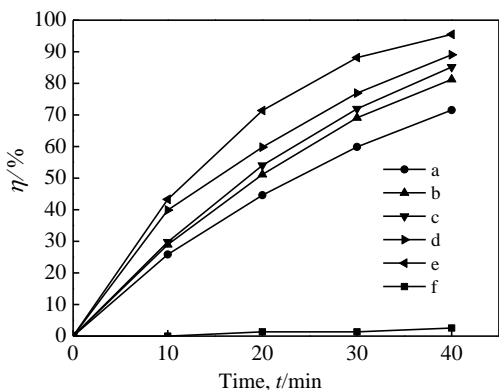


图4 载体量对光催化性能的影响

Fig.4 Effect of carrier quantity on photocatalytic properties
合材料中光生电子-空穴对的分离效率，延长光生载流子的寿命来提高复合材料的光催化活性。另外，石墨烯片层结构具有极大的比表面积和共轭结构，可以吸附大量污染物，为光催化反应提供了理想的反应位，也有利于反应的进行^[9]。但是引入rGO量过多反而不利于有效抑制光生电子和光生空穴的复合，同时有效成分La³⁺/TiO₂也会相应减少，反而使rGO-La³⁺/TiO₂复合材料的光催化性能降低。

2.2.2 光催化材料投入量对甲基橙降解率的影响

为研究光催化材料投入量对甲基橙降解率的影响，分别取0.08, 0.10和0.12 g样品d进行光催化性能测试，试验结果如图5所示。在其他条件都相同的情况下，投入0.10 g样品d对甲基橙的降解效率最高。这是因为随着样品投入量增加，反应体系中起光催化作用的有效成分增加，降解率随之增大；但投入量过大时，体系中光催化剂浓度太大会使其对光的散射作用增强，光损失增大，光的利用率下降，降解率反而减小。这与周秀文等^[24]的研究结果一致。

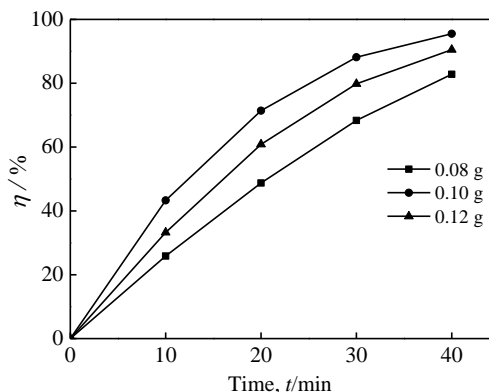


图 5 催化剂量对光催化性能的影响

Fig.5 Effect of catalyst contents on photocatalytic properties

3 结 论

1) 柠檬酸络合sol-gel法原位合成了具有理想结构的rGO-La³⁺/TiO₂复合材料。柠檬酸的引入不仅起到钛酸四丁酯水解抑制剂的作用，而且有效解决了纳米La³⁺/TiO₂粒子在rGO表面分散不均的问题。这一方法也可推广到其它氧化物与石墨烯的复合材料的制备过程

中,为获得结构理想、性能更优的石墨烯复合材料提供了一种有效途径。

2) rGO-La³⁺/TiO₂复合材料的光催化活性明显优于未引入rGO的La³⁺/TiO₂,并与制备时GO的加入量有关;光催化反应时复合光催化材料的投入量也影响其对甲基橙的降解率。

参考文献 References

- [1] Li X Y, Wang F F, Qian Q R *et al. Mater Lett*[J], 2012, 66(1): 370
- [2] Wang Xin(王新), Liu Hengxiao(刘孝恒), Wang Xin(汪信) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(9): 1661
- [3] Wu Junming(吴俊明), Wang Yaping(王亚平), Yang Hanpei(杨汉培) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2010, 26(2): 203
- [4] Jie Ruihua(介瑞华), Guo Guibao(郭贵宝), Zhao Wenguang(赵文广) *et al. Journal of the Chinese Society of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2013, 31(3): 282
- [5] Hattori A, Tata H. *Chem Rev*[J], 2001, 22(1-2): 47
- [6] Wu Junming(吴俊明), Wang Yaping(王亚平), Yang Hanpei(杨汉培) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2010, 26(2): 203
- [7] Tang L, Wang Y, Li Y *et al. Adv Funct Mater*[J], 2009, 19(17): 2782
- [8] Xu P T, Yang J X, Wang K S *et al. Chinese Sci Bull*[J], 2012, (23): 2948
- [9] Zong Kai(宗恺), Wang Hao(汪浩), Liu Jingbing(刘晶冰) *et al. Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展)[J], 2012, 31(12): 2736
- [10] Zhang Y P, Pan C X. *J Mater Sci*[J], 2011, 46(8): 2622
- [11] Gan Y P, Qin H P, Huang H *et al. Acta Phys-Chim Sin*[J], 2013, 29(2): 403
- [12] Geng Jingyi(耿静漪), Zhu Xinsheng(朱新生), Du Yukou(杜玉扣). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2012, 28(2): 357
- [13] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. *J Catal*[J], 2002, 207(2): 151
- [14] Hummers W S, Offeman R E. *J Am Chem Soc*[J], 1958, 80: 1339
- [15] Shen L, Zeng M G, Yang S W *et al. J Am Chem Soc*[J], 2010, 132(33): 11 481
- [16] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. *Nat Nanotechnol*[J], 2008, 3: 270
- [17] Girit çö, Meyer J C, Erni R *et al. Science*[J], 2009, 323(5922): 1705
- [18] Chen Jishu(陈吉书), Xu Qiheng(徐其亨). *Journal of Yunnan University, Natural Sciences Edition*(云南大学学报, 自然科学版)[J], 1999, 21(4): 309
- [19] Sha Mingjie(沙明杰). *Thesis for Master Degree*(硕士学位论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007
- [20] Wang P H, Zhou T, Wang R *et al. Water Res*[J], 2011, 45(16): 5015
- [21] Li F B, Li X Z. *Appl Catal A-Gen* [J], 2002, 228(1): 15
- [22] Zhang J, Minagawa M, Ayusawa T *et al. J Phys Chem B*[J], 2000, 104(48): 11 501
- [23] Wang D T, Li X, Chen J F *et al. Chem Eng J* [J], 2012, 198-199: 547
- [24] Zhou Xiuwen(周秀文), Zhu Zuliang (朱祖良), Zhao Junke(赵君科) *et al. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*(环境污染治理技术与设备)[J], 2006, 7(1): 106

Photocatalytic Property of rGO-La³⁺/TiO₂ Composites by in-situ Synthesis of a Citric Acid Chelated Sol-gel Method

Li Cuixia, Zeng Pengfei, Yang Zhizhong, Tan Gaowei, Wu Qianghong, Lin Yan

(Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) was prepared by Hummers method, then a series of composites consisting of lanthanum doped titanium dioxide and graphene oxide (GO-La³⁺/TiO₂) were in situ synthesized via a citric acid chelating sol-gel step, and subsequently lanthanum doped titanium dioxide and graphene (rGO-La³⁺/TiO₂) composite photocatalysts were obtained by a sodium borohydride reduction method. The composite materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The influences of GO addition amount on the composites' photocatalytic activity and the effects of composite photocatalysts mass on the methyl orange degradation rate were investigated. The results show that the dispersion of lanthanum doped nanometer titanium dioxide on the graphene surface is improved effectively. The photocatalytic activity of rGO-La³⁺/TiO₂ is much higher than that of La³⁺/TiO₂, and the photocatalytic performance of rGO-La³⁺/TiO₂ is affected greatly by the addition amount of GO. The optimum mass of the composite photocatalysts is 0.10 g to degradation of methyl orange.

Key words: La³⁺/TiO₂; graphene; citric acid; sol-gel; photocatalysis

Corresponding author: Li Cuixia, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976378, E-mail: licx2007@lut.cn