第 54 卷第 1 期
2026 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 1
January，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250527

La^{3+}诱导 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 载流子定向分离增强光催化活性和稳定性

李翠霞，程 曼，张 鑫，孔文慧，栾竹程，李启军，金海泽

(兰州理工大学材料科学与工程学院，省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室，兰州 730050)

摘 要：通过溶胶–凝胶法制备了系列 La^{3+}掺杂 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 纳米光催化剂。采用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、透射电子显微镜、电子顺磁共振波谱等表征方法结合密度泛函理论(DFT)计算，系统探究了 La^{3+}掺杂对光催化剂组成、晶体结构、微观形貌及光电性能的调控机制。以盐酸四环素(TCH)为目标污染物，研究了 La^{3+}掺杂对 TCH 光催化降解性能的影响规律和促进机理。结果表明：La^{3+}取代 Ag^+进入 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 晶格引发晶格畸变(晶胞体积变化率最大为 1.06%)，优化铁电内建电场，并在 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 表面诱导生成少量 Ag 单质形成 $Ag/Ag_{10}Si_4O_{13}$ 肖特基结。二者协同作用从晶体内部到表面同时控制载流子传输路径，驱使 h^+在 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 表面聚集、e^-在单质 Ag 上富集，有效提高载流子分离效率，实现降解率和抗光还原能力的显著提升。La 5d 态电子注入导带形成施主能级，使材料带隙从 1.82 eV 降至 1.72 eV，功函数降低 0.17 eV，大幅拓宽光响应范围到 683 nm，载流子密度增加。1%(质量分数) La^{3+}掺杂样品对 TCH 的降解率达到 90%(k=0.031 04 min^{-1})，较未掺杂体系效率提升 15%，速率提升 20%，且 5 次循环后活性保持率>90%，材料组成趋于稳定；自由基捕获实验表明 h^+是光催化反应的主要活性物种，$\bullet O_2^-$和•OH 起协同作用。

关键词：硅酸银；光催化；离子掺杂；密度泛函理论；盐酸四环素
中图分类号：TB321　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)01–0171–13
网络出版时间：2025–11–14

抗生素残留引发的水体污染通过破坏微生物生态平衡和诱导耐药基因转移，对生态系统和人体健康构成严重威胁[1–2]。在现有治理技术中，光催化氧化技术相较于存在吸附饱和限制的物理吸附法、易受毒性抑制的生物降解法以及可能产生二次污染的化学氧化法[3–5]，凭借其绿色可持续性、低成本和独特的矿化特性脱颖而出，但其核心瓶颈在于光催化材料的性能优化及相应机理研究[6–7]。

相较于传统宽禁带半导体材料(如 TiO_2、ZnO 等)[8–9]，银系光催化材料(AgBr、Ag_3PO_4、$Ag_xSi_y4_z$ 等)[10–13]因其窄带隙特性(1.3~2.4 eV)展现出宽的光响应范围和更高的太阳能利用率。其中，$Ag_{10}Si_4O_{13}$ 作为新型 $Ag_xSi_yO_z$ 体系代表，结构中扭曲[SiO_4]产生的强自发极化电场，能有效抑制电子–空穴对的复合。Al-Keisy 等[14]和 Zhu 等[15]通过固相合成法制备出 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 并率先将其用于光催化降解有机染料废水，证实内建电场使其具有较高载流子分离效率。本课题组首次通过改进的溶胶–凝胶法制备出 20 nm 级纯相 $Ag_{10}Si_4O_{13}$[16]，可见光照射 45 min 对亚甲基蓝降解率达 95%，此法为 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 进一步改性提供了便利。但纳米 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 在光催化使役过程中存在因光还原腐蚀导致的循环稳定性差问题，亟待解决。采用构建异质结改性能显著提高光催化活性[17–19]，但异质结种类(如 Z 型或II型)不同电子转移方向相反，若电子在 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 表面聚集，会加剧其光腐蚀，降低循环稳定性。异质结的类型难控制且只能在界面处形成内建电场，并不能调控 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 晶体内的极化电场强度。在其表面沉积银或包覆无定形 SiO_2 层等能有效抑制光腐蚀[20–21]，但亦不能调控晶体内极化电场。因此，开发既能调控本征极化电场又可精准调控表面电子态的改性技术，将成为该材料走向应用的关键突破点。

稀土元素具有较大的原子/离子半径，掺杂时容易引起催化剂晶格畸变从而影响甚至改变催化剂的本征结构；另外，其独特的 4f 电子构型(如 La^{3+}的 $4f^0$ 电子层)具有定域化与填充不完全等特性，可有效调控半导体能带结构和表面电子态，这使得稀土离子掺杂改性体现出独特优势[22–23]。采用稀土元素

收稿日期：2025–07–04。　修订日期：2025–07–31。
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52362011)。
第一作者：李翠霞(1972　)，女，博士，副教授。

Received date: 2025–07–04.　**Revised date:** 2025–07–31.
First author: LI Cuixia (1972–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: licx2007@lut.edu.cn

掺杂策略优化半导体材料的光电特性进而提升光催化性能是构建高效光催化剂的一种有效途径[24–25]，而相关改性机理的研究尤为必要。

镧、铈等轻稀土储量丰富、价格低廉(仅为重稀土的 1/1000~1/100)，作为光催化材料掺杂剂有突出成本优势[26]。本工作通过溶胶–凝胶法合成系列 La^{3+} 掺杂 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 光催化剂，系统研究 La^{3+}掺杂对材料组成、晶体结构、光电特性等的影响；结合密度泛函理论(DFT)计算揭示 La 掺杂引起的 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 电子结构重构行为(能带结构演变、电荷分布重排及载流子传输路径优化等)的关键机制。以盐酸四环素(TCH)为目标降解物评价材料的光催化活性和循环稳定性，澄清稀土离子掺杂增强光催化活性和稳定性机制。

1 实验

1.1 实验试剂

硝酸银和正硅酸乙酯购自天津市北辰方正试剂厂。六水硝酸镧购自上海中秦化学试剂有限公司。柠檬酸购自天津市风船化学试剂科技有限公司。无水乙醇购自天津富宇精细化工有限公司。TCH 购自上海宝曼生物科技有限公司。以上试剂均为分析纯，用水为实验室自制蒸馏水。

1.2 样品制备

溶胶–凝胶法制备光催化剂。将 0.9 g 柠檬酸溶于无水乙醇中，滴加 9.5 mL 正硅酸乙酯搅拌 1 h，再滴加 3 mL 蒸馏水继续搅拌 1 h 后密封陈化 7 d，得到无色透明的硅酸溶胶。将 6.39 mL 0.38 g/mL $AgNO_3$ 溶液和一定量六水硝酸镧加入上述硅酸溶胶中，搅拌 1 h 后陈化 24 h 得到前驱体溶胶。将前驱体溶胶干燥、研磨后在马弗炉中 400 ℃热处理 5 h，得到 La^{3+}掺杂 $Ag_{10}Si_4O_{13}$。改变六水硝酸镧加入量，占 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 质量分数分别为 x% (x=0.5，1.0，1.25，1.5，2.0)，制备系列 La^{3+}掺杂 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 光催化剂，记为 x L-ASO。相同方法制备未掺杂样品记为 ASO。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD，D8/AXS 型,德国 Bruker 公司)分析光催化剂的晶体结构，使用 GSAS 软件进行 Rietveld 精修确定样品晶格参数。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, AXIS Supra 型,日本岛津公司)对样品表面组成和电子态进行分析。采用透射电子显微镜(TEM，JEM-2010 型,日本电子光学公司)观察样品微观形貌，并用附带的能谱仪(EDS)分析元素分布。采用比表面积及孔径分析仪(JW-BK100 A 型，北京精微高博科学技术有限公司)对光催化剂的比表面积和最可几孔径进行测试。利用紫外–可见分光光度计(UV–Vis DRS, U-3900H 型，日本日立高新技术公司)测试样品的光吸收性能。采用荧光光谱仪(PL, F-97 型，上海棱光技术有限公司)测试光催化剂的荧光强度。采用 CHI660D 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)进行电化学阻抗测试和 Mott-Schottky 曲线测试。使用电子顺磁共振波谱仪(EPR, EPR 200M-L 型, 中国国仪量子公司)检测活性物质。

1.4 光催化活性和循环稳定性测试

称取 0.1 g 光催化剂置于 100 mL 浓度为 10 mg/L 的 TCH 溶液(pH 值为 6)中，暗吸附 30 min 达到吸附平衡后打开 300 W 氙灯进行光催化反应，每 10 min 取样 1 次，离心取上清液于比色皿中，利用 UV-Vis DRS 测试 TCH 浓度计算降解率[27]。将测试样品回收后，重复以上步骤，进行 5 次循环测试。

1.5 DFT 计算

利用 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 2020 软件进行模拟，在 CASTEP 模块中基于 DFT 框架下的广义梯度近似(GGA)平面波超软赝势方法描述离子势与价电子之间的相互作用，用 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函描述电子间的交换–关联能。考虑自旋极化效应，使用 GGA+U 方法对所有晶胞模型进行几何结构优化和能量计算，$U_{Ag\text{-}p}$=6 eV、$U_{O\text{-}p}$=4 eV、$U_{Si\text{-}p}$=4 eV。用于构建赝势的价电子组态分别为：Ag $4d^{10}5s^1$，O $2s^22p^4$，Si $3s^23P^2$ 和 La $5p^66s^25d^1$。优化时，平面波截断能(E_{cut})设为 480 eV，采用 2×2×2 的 K 点网格对布里渊区求和。

2 结果与讨论

2.1 组成与形貌分析

图 1a 为 ASO 和 L-ASO 系列样品的 XRD 衍射谱，所有样品在 32.1°、33.5°、33.8°、34.1°、34.2°和 35.9°处均出现特征衍射峰，分别对应 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 标准卡片(JCPDS 71-1365)的($\bar{4}10$)、(220)、($\bar{2}31$)、($\bar{1}03$)、($1\bar{3}2$)和($3\bar{1}2$)晶面，表明 La^{3+}掺杂未改变 ASO 的晶体结构类型。值得注意的是，L-ASO 系列样品在 38°、44°附近出现了 Ag 单质 (111)、(200)晶面的特征峰。这是由于电负性比 Ag (1.9)更小的 La (1.1)[28]优先与硅酸溶胶中带负电的含硅基团结合，导致少量 Ag^+未被锚定，最终在热处理过程中被还原为 Ag 单质。尽管 L-ASO 系列样品未检测到

含 La 物相的衍射峰，但 ASO 在 33°~35°区间的衍射峰均向小角度发生偏移，证实 La^{3+}成功进入 ASO 的晶格并引发晶格畸变。ASO 和 1.0 L-ASO 典型样品的 Rietveld 精修结果(图 1b 和图 1c)和表 1 进一步表明，随着 La^{3+}掺杂量增加，晶格常数(a、b、c)和晶胞体积均呈现先增大后减小的趋势，其中 1.0 L-ASO 的 3 个晶格常数和晶胞体积最大，a、b、c 畸变量分别为 0.019 4%、0.051 4%和 0.033 6%，体积畸变量达 1.06%。

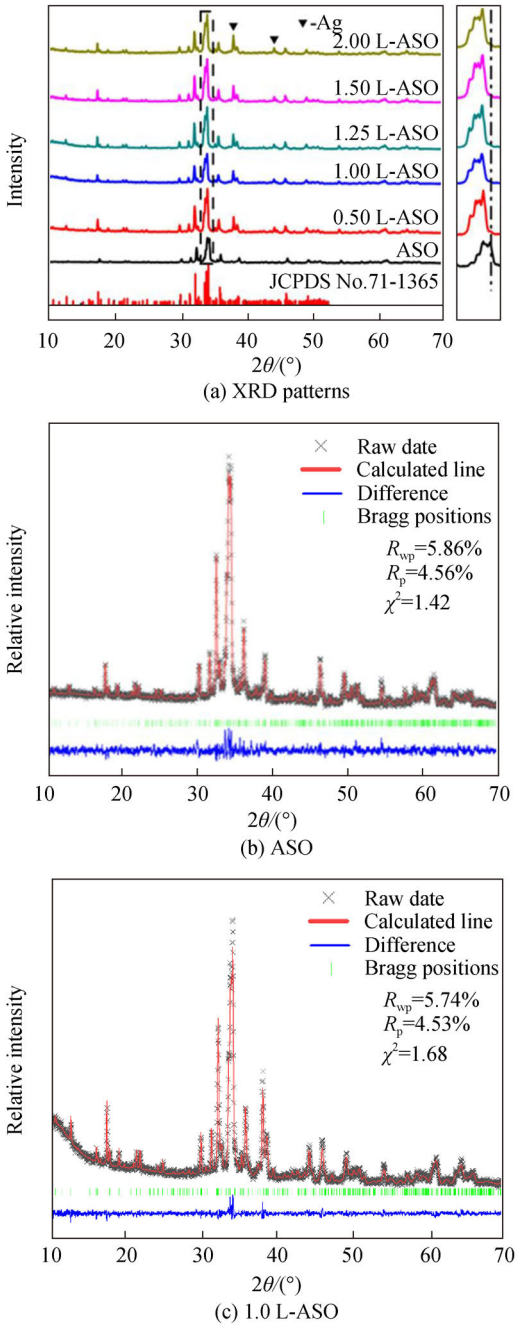


图 1　不同样品的 XRD 谱和样品 ASO、样品 1.0 L-ASO 的 Rietveld 精修结果

Fig. 1　XRD patterns of different samples and rietveld refinement results for ASO and 1.0 L-ASO samples

表 1　ASO 和 L-ASO 系列样品的晶格常数

Table 1　Lattice constants of ASO and 1.0L-ASO samples

Sample No.	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å^3
ASO	11.357 3	9.136 5	8.041 4	734.243
0.5L-ASO	11.356 9	9.137 5	8.041 9	734.354
1.0L-ASO	11.359 5	9.141 2	8.044 1	735.020
1.25L-ASO	11.355 4	9.137 2	8.041 2	734.240
1.5L-ASO	11.356 8	9.138 5	8.040 0	734.160
2.0L-ASO	11.354 7	9.136 3	8.040 1	733.882

为了进一步探究 La^{3+}掺杂引起 ASO 晶体结构、带隙和光电性能变化的机理，通过密度泛函理论构建了 La^{3+}掺杂前后的晶体模型进行模拟计算。图 2a 是 ASO 的晶胞模型(P-1，三斜晶系)，模型中原子总数为 54 个，其中 Ag 原子 20 个、Si 原子 8 个、O 原子 26 个，Ag 所占 10 个位点已标出，其晶格常数如表 2 所示。利用元素替代法模拟 La 掺杂，即用 1 个 La 随机取代 1 个位点的 Ag，通过计算 10 个 Ag 位点被取代后的自由能变化(图 3)，确定能量最低的掺杂位点为 Ag_7，掺杂后 L-ASO 的晶体模型如图 2b 所示，其晶格常数亦列于表 2。计算得到 La 掺入后的晶格常数(a、b、c)均大于 ASO，这与实验结果表 1 相吻合。原因在于 La (1.06 Å)[29]的离子半径比 Ag (0.74 Å)[30]大，替位掺杂后导致晶格畸变。

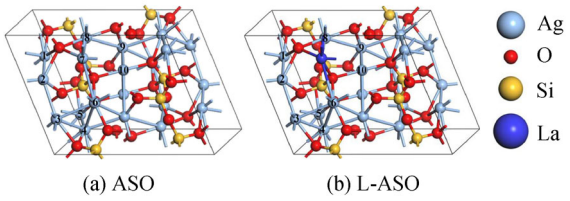


图 2　样品 ASO 和样品 L-ASO 的晶体模型

Fig. 2　Crystal models of ASO and L-ASO samples

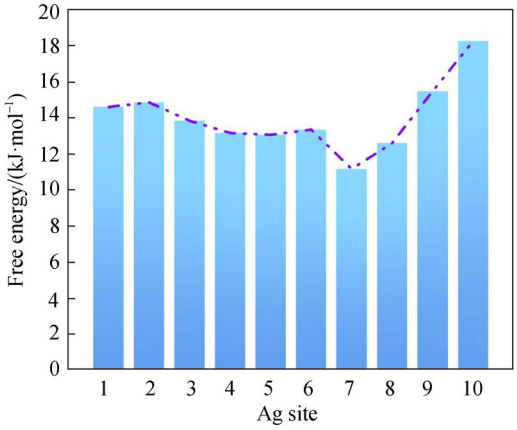


图 3　La 随机取代不同位点 Ag 后的自由能变化

Fig. 3　Free energy changes after La randomly substitutes at different Ag sites

表 2 ASO 和 L-ASO 的晶格常数

Table 2 Lattice constants of ASO and L-ASO

Sample No.	*a*/Å	*b*/Å	*c*/Å	*α*/(°)	*β*/(°)	*γ*/(°)
ASO	11.35	9.13	8.03	100.32	98.62	112.83
L-ASO	11.76	9.87	8.24	97.32	97.71	118.11

利用 XPS 测试对样品 ASO 和样品 1.0 L-ASO 进行表面组成和元素价态分析。由全谱图 4a 可见，在样品 1.0 L-ASO 中存在 Ag、Si、O、La 和 C 元素。图 4b 是 Ag 3d 精细拟合谱，样品 ASO 中结合能为 374.00 eV 和 368.00 eV 处的特征峰分别对应 Ag^+ $3d_{3/2}$ 和 Ag^+ $3d_{5/2}$[31]的结合能。样品 1.0 L-ASO 相应的 Ag^+特征峰分别略微左移至 374.11 eV 和 368.11 eV 处，并在 374.89 eV 和 368.89 eV 处出现 Ag $3d_{3/2}$ 和 Ag $3d_{5/2}$ [32]特征峰。表明 ASO 中的 Ag 元素全部以 Ag^+ 形式存在，而掺杂后的样品 1.0 L-ASO 中有少量单质 Ag 生成，与 XRD 结果相印证。图 4c 是 O 1s 的拟合谱，样品 ASO 中 529.92 eV 和 532.23 eV 处特征峰分别归属 Si—O 键和 Ag—O 键[18]，样品 1.0 L-ASO 相应的 2 个特征峰均向高结合能方向偏移，电子密度降低，这是由于表面生成的 Ag 单质与 ASO 形成肖特基结驱使电子转离 ASO，有利于提高材料抗光腐蚀性。图 4d 是 La 3d 拟合图谱的双重分裂峰，834.76 eV 和 838.15 eV 处的特征峰对应 La^{3+} $3d_{5/2}$，851.53 eV 和 854.91 eV 处对应 La^{3+} $3d_{3/2}$[33]，明确证实 La 元素以 La^{3+}的方式稳定存在于 ASO 晶胞中。

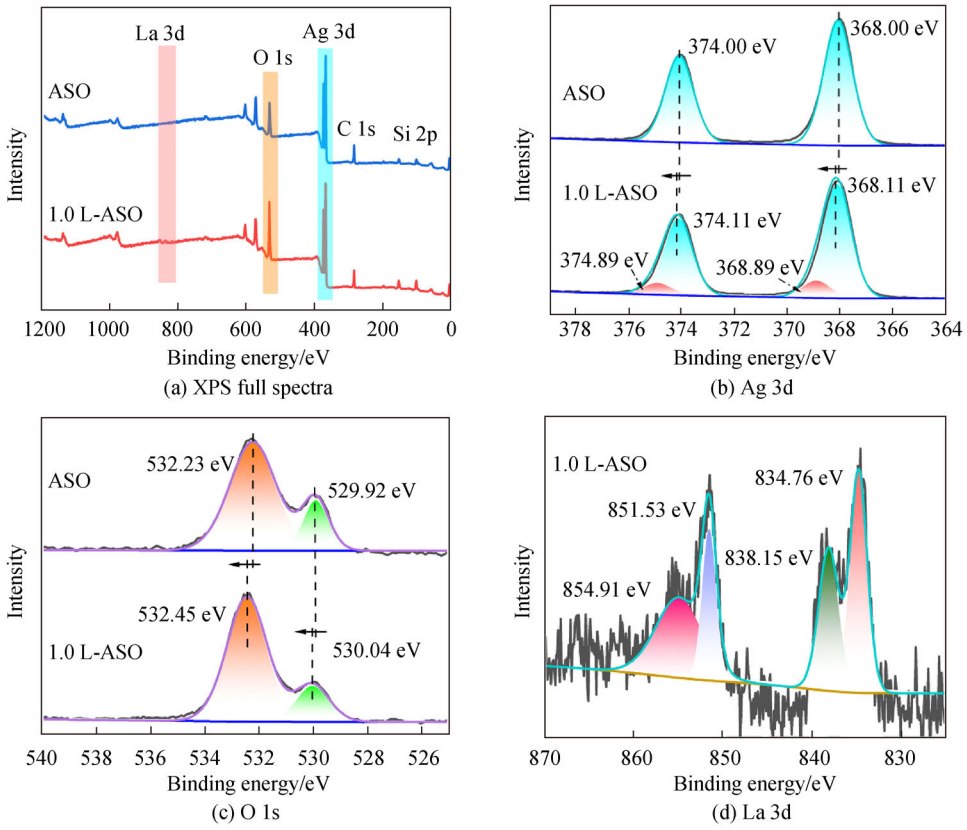


图 4 不同样品的全谱和 Ag 3d、O 1s、La 3d 拟合谱

Fig. 4 Full spectra and Ag 3d, O 1s, La 3d fitting spectra of different samples

图 5a 和图 5b 的 TEM 照片显示样品 1.0 L-ASO 为均匀类球形纳米颗粒，粒径分布在 10~25 nm 之间，平均粒径 18 nm。相较于本课题组同种方法制备的未掺杂样品 ASO(5~30 nm，20 nm)[16]，La^{3+}掺杂使粒径减小 10%且分布范围更窄，这归因于 La^{3+}掺杂引起的晶格畸变效应抑制了晶粒的奥斯特瓦尔德熟化过程，从而有效限制晶粒生长。选区电子衍射图像(图 5b 插图)中由内至外的 2 个多晶衍射环分别对应样品 ASO 的$(1\bar{3}2)$晶面和单质 Ag 的(111)晶面。图 5c 样品的高分辨 TEM 照片中 0.26 nm 和 0.23 nm 晶格间距分别对应样品 ASO 的$(1\bar{3}2)$晶面和 Ag 的(111)晶面。尽管 Ag 纳米颗粒因尺寸限制未被直接观测到，但上述晶格匹配证实样品中存在纳米单质 Ag 并与样品 L-ASO 形成分子级紧密界面接触。样品 1.0 L-ASO 的 EDS 面扫结果(图 5d~图 5h)证实 Ag、Si、O、La 元素在样品中均匀分布。

结合 XRD 和 XPS 的分析和 DFT 计算结果可知，La^{3+}通过替位掺杂占据 ASO 晶格中的部分 Ag^+位点，相应产生的 Ag 单质偏析于材料表面，与样品 L-ASO 形成金属–半导体接触界面构成肖特基结。

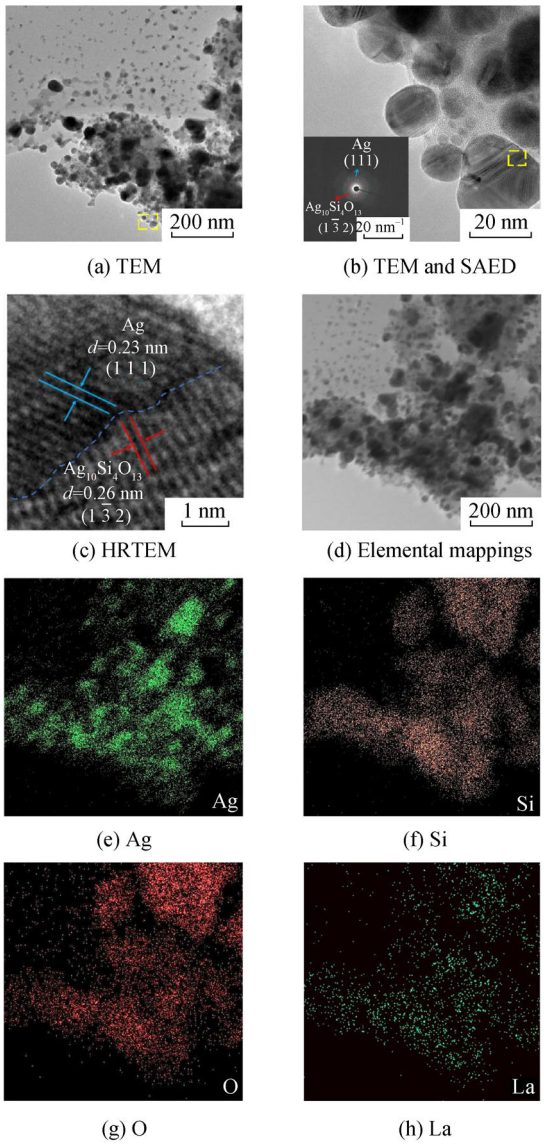


图 5　样品 1.0 L-ASO 的 TEM、SAED、HRTEM 照片和 EDS 元素面分布图

Fig. 5　TEM, SAED, HRTEM images and EDS element surface distribution mapping of the 1.0 L-ASO sample

图 6a 为样品 1.0 L-ASO 的氮气吸附–脱附等温曲线，是典型的 IV 型等温线，H3 滞后环表明存在介孔结构。由孔径分布图(图 6 b)可知，最可几孔径为 12.856 nm。样品比表面积为 6.687 m^2/g，相比于本课题组同种方法制备的 $Ag_{10}Si_4O_{13}$(5.098 m^2/g [34])，掺杂后比表面积增加了 31%，这是 La^{3+}掺杂后 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 粒径减小引起的。大比表面积和介孔的存在可为污染物的吸附降解提供更多的反应位点，进而有利于提高光催化效率。

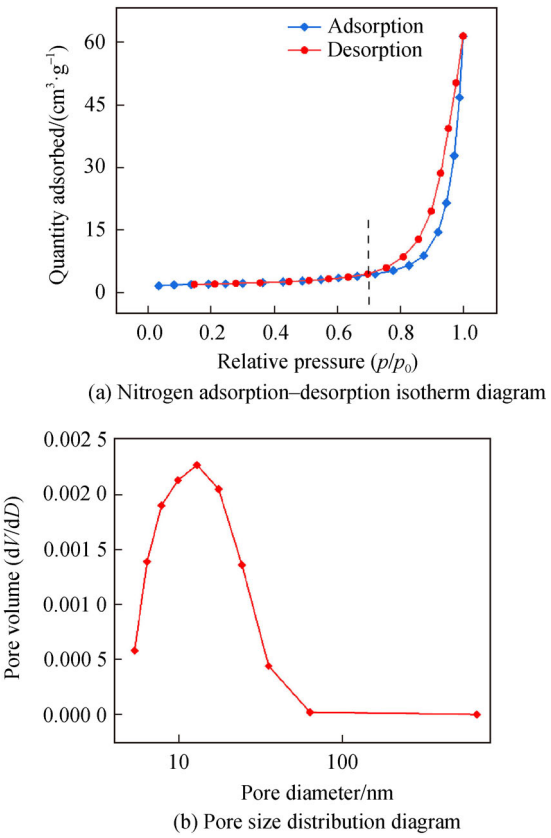


图 6　样品 1.0 L-ASO 比表面积和孔径测试

Fig. 6　Specific surface area and pore size analysis of 1.0 L-ASO sample

2.2　光催化性能分析

以 TCH 为目标污染物，暗吸附 30 min 达到吸附平衡后，测试不同样品的光催化降解率如图 7a 所示。La^{3+}掺杂量对 TCH 降解率呈现倒“V”形依赖关系，其中样品 1.0 L-ASO 的降解性能最优：60 min 对 TCH 的降解率为 85%，平衡降解率达到 90%，相比于样品 ASO 提升 15%。采用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型进行拟合(图 7b)，显示反应符合一级动力学方程。掺杂样品中样品 1.0 L-ASO 的降解反应速率常数最大(k=0.031 04 min^{-1})，较样品 ASO (k=0.025 94 min^{-1})提升 20%。表明 La^{3+}掺杂能显著提升 ASO 的光催化降解率和速率。样品 1.0 L-ASO 降解 TCH 过程的紫外–可见光谱监测(图 7c)显示降解过程中无新特征峰产生，证实 TCH 被直接矿化为小分子产物。样品 1.0 L-ASO 催化剂投加量实验(图 7d)表明 0.1 g 为最佳剂量，投入量过多会加剧悬浮在溶液中的光催化剂颗粒的光散射效应，导致光利用率下降，降解率反而降低。

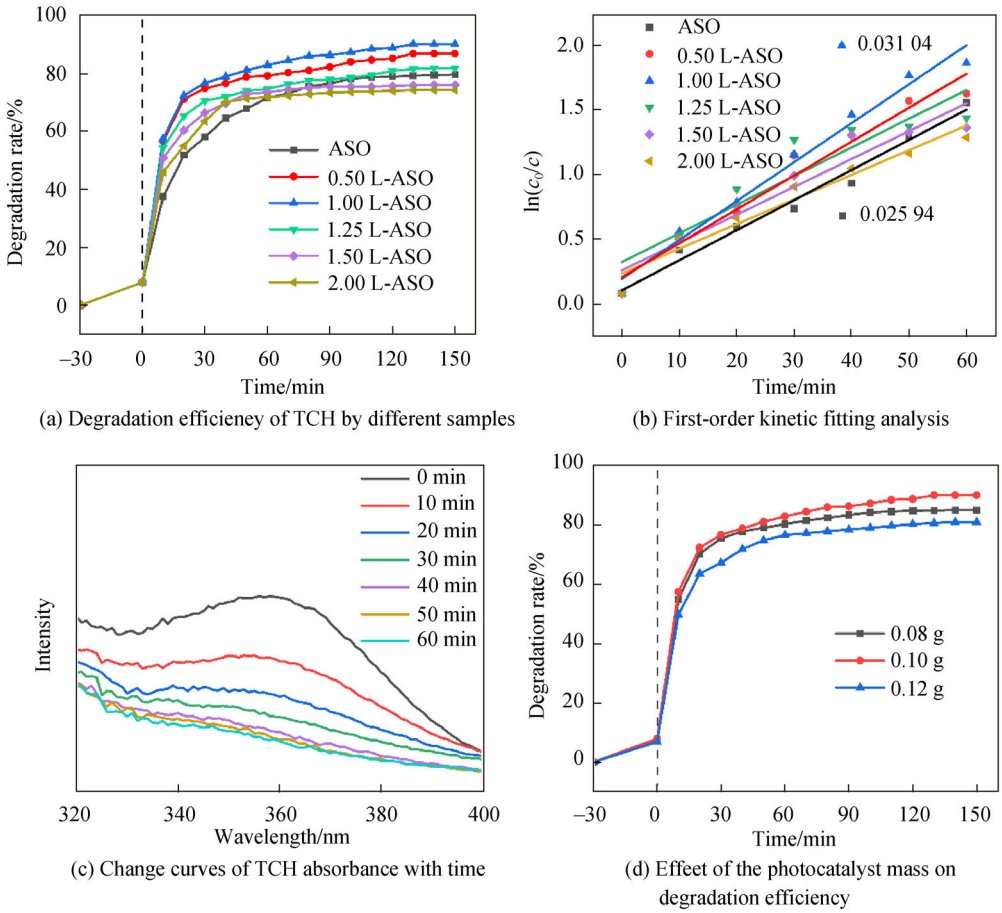


图 7 不同样品对 TCH 的降解特性

Fig. 7 Degradation characteristics of TCH in different samples

经过 5 次循环测试(图 8a)，样品 1.0 L-ASO 对 TCH 的降解率仍保持初始效率的 90%以上，表明材料在重复使用中活性衰减极低。图 8b 为每次循环催化剂的 XRD 特征峰变化，样品 38.1°处 Ag (111)晶面特征峰强度随循环次数增加有所增强。以 Ag 在 38.1°处对应(111)晶面的衍射峰强度与 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 在 34.14°处对应($1\bar{3}2$)晶面的衍射峰强度之比($I_{(111)}/I_{(1\bar{3}2)}$)与新制备的样品 1.0 L-ASO 的 $I_{0(111)}/I_{0(1\bar{3}2)}$(比值为 0.78，由图 1a 算出)的差值衡量 Ag^+被还原成 Ag^0 的程度，差值越小，说明 Ag^+被还原成 Ag^0 的量越少。5 次循环后差值为 0.22，远小于未掺杂体系差值 1.52[21]，且第 5 次循环与第 4 次仅相差 0.01，差值趋于稳定，说明 La^{3+}掺杂诱导形成肖特基结能显著提高材料组成稳定性，增强材料的抗光腐蚀性，使其具有良好循环服役性能。

2.3 光催化机理分析

由图 9aASO 和 L-ASO 系列样品的 UV-Vis DRS 图谱和根据 Tauc Plot 公式[16]计算样品的带隙宽度(图 9b)可知，ASO 的吸收带边为 645 nm，La^{3+}掺杂可以诱导带隙窄化使所有样品吸收带边红移，样品 1.0 L-ASO 的红移程度最大，达到 683 nm，实现最大吸收范围拓展。相应地其带隙为 1.72 eV，比 ASO(1.82 eV)降低了 0.1 eV，显著提高了材料对可见光的吸收利用率。图 9c 为不同样品的 PL 图谱，荧光强度越低，说明载流子分离效率越高。图 9d 为 ASO 和 L-ASO 系列样品的电化学阻抗谱(EIS)，Nyquist 曲线中弧半径的大小反映材料的阻抗，半径越小的电荷迁移速率越高。随着 La^{3+}掺杂量增加，荧光强度和 Nyquist 曲线弧半径均呈现先减后增的非线性响应，表明适量 La^{3+}掺杂可以提高光生载流子的分离效率和迁移效率，但加入过量 La^{3+}反而会降低。样品 1.0 L-ASO 的荧光强度最低、弧半径最小，光生载流子分离效率和迁移效率最高。

为了揭示 La^{3+}掺杂对 ASO 电子结构调控的物理本质，对掺杂前后的晶体进行 DFT 计算分析。分析掺杂前后的能带结构和态密度(图 10a 和图 10b)可见，样品 ASO 是间接带隙半导体，禁带宽度 E_g=1.78 eV；La^{3+}掺杂后带隙宽度降低到 1.35 eV，

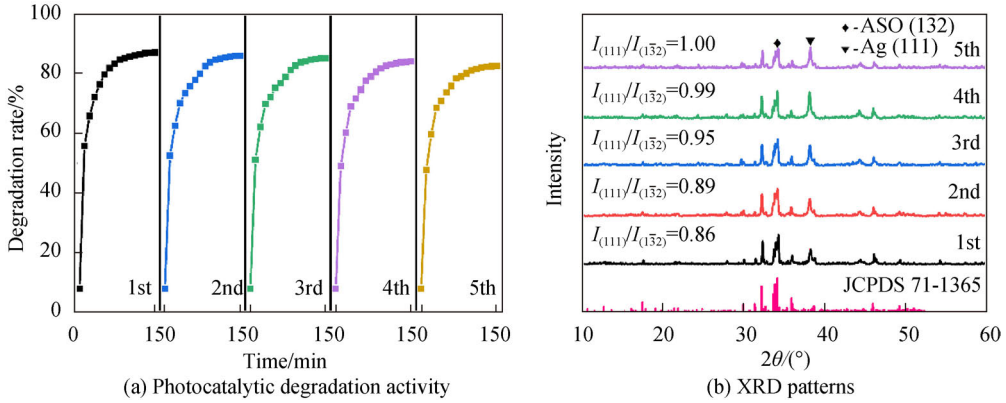


图 8　样品 1.0 L-ASO 5 次循环测试和每次循环后的 XRD 谱

Fig. 8　Five-cycle test and XRD patterns after each cycle of 1.0 L-ASO sample

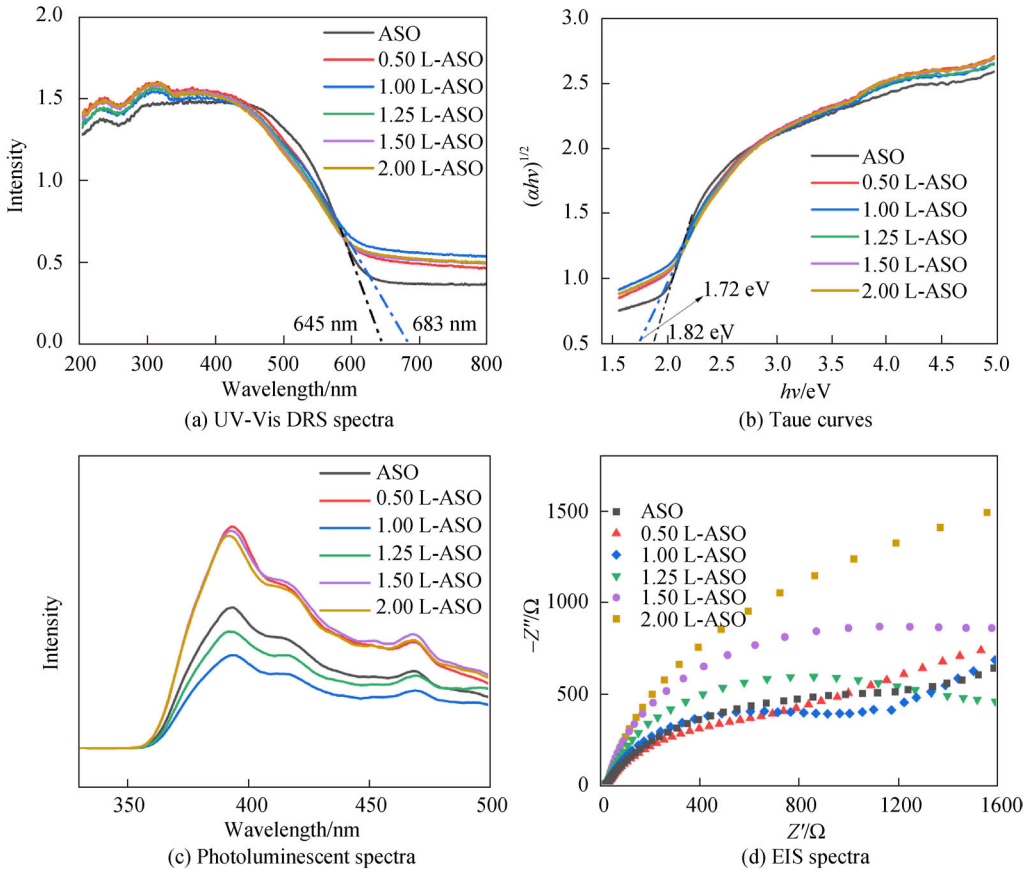


图 9　不同样品的光电性能

Fig. 9　Photoelectric performance of different samples

与图 9b UV-Vis DRS 测试结果相吻合。对比掺杂前后体系的总态密度(DOS)和分波态密度(PDOS)分布(图 10c 和图 10d)发现，掺杂后态密度的主要变化发生在费米能级附近区域。导带部分，La 5d 态电子注入导带形成施主能级，载流子密度增加(EIS 阻抗降低佐证)；价带部分，La 5d 轨道与 O 2p 轨道之间形成一个 p–d 轨道杂化的 La—O 键，致使参与 p–d 排斥作用的轨道电子减少，p–d 态排斥效应减弱，Ag—O 杂化作用减小，使得价带顶位置向低能方向移动，能带的重整化效应[35]最终缩小了带隙。功函数是电子从材料内部跃迁到材料表面所需要的最少能量。La^{3+}掺杂前后的功函数如图 10e 和图 10f 所示，La^{3+}掺杂后功函数从 4.22 eV 降至 4.05 eV，真空能级由–0.378 eV

下降到–0.562 eV，费米能级由–4.609 eV 下降到–4.629 eV，表明 La^{3+}掺杂使电子逸出势垒减小，电子更易跃迁至表面，光生载流子分离效率提升(PL 强度降低)。

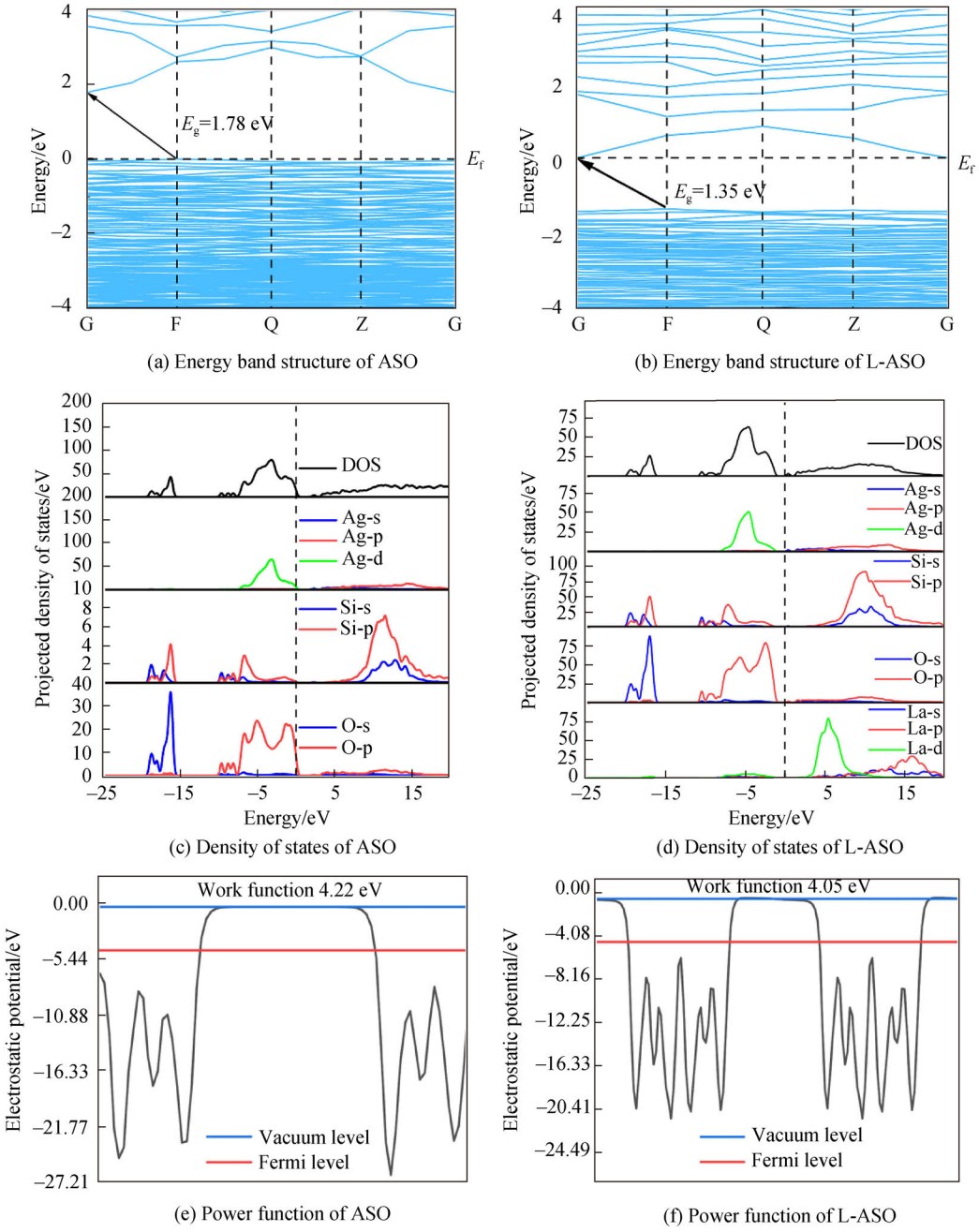


图 10　样品 ASO 和样品 L-ASO 的模拟计算

Fig. 10　Simulation calculations of ASO and L-ASO samples

为了研究掺杂前后内建电场的变化，对掺杂前后的表面静电势进行了计算，如图 11 所示。ASO 的内部电势呈现对称分布，这种分布模式源于材料的自发极化特性，使得正负电子聚集区域出现明显界限，表现出显著的内建电场特征。相较于 ASO，掺杂后 La^{3+}的区域由电子耗尽区转变为电子积累区，这是由于 La^{3+}比 Ag^{+}更容易失去电子，在原子核的束缚作用下电子未能逃逸，造成 La^{3+}的区域变为电子积累区。并且 La^{3+}的引入显著增强了内建电场分离载流子的效率，使电子转移总量提升了两倍，这归功于 La 5d 轨道与 O 2p 轨道杂化形成局域态，使得电子迁移势垒降低，同时该局域态作为电子传输的桥梁，加速了电子的定向迁移，同时抑制了电子–空穴复合。La^{3+}的替位掺杂实现了内建电场的优化与载流子分离效率的显著提升。

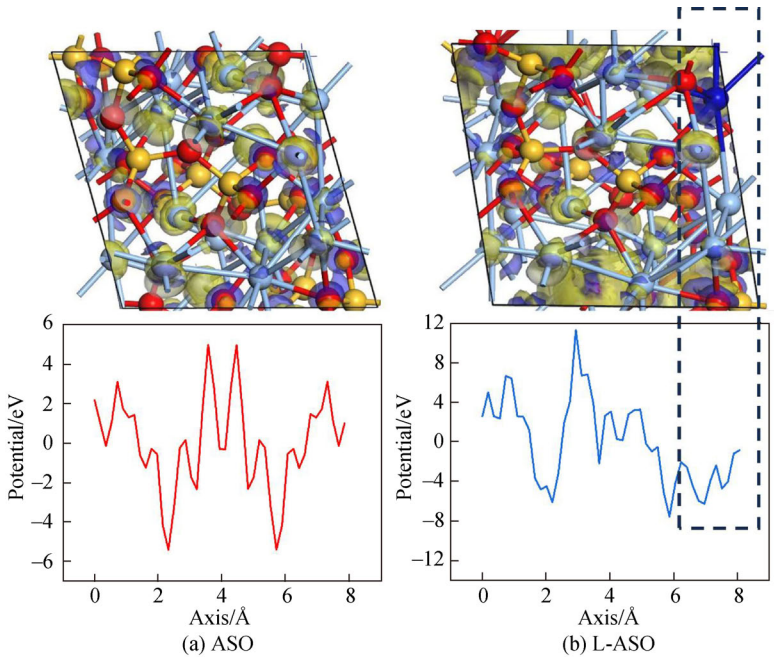


图 11　样品 ASO 和样品 L-ASO 的静电势

Fig. 11　Electrostatic potentials of ASO and L-ASO samples

使用 2 mmol $AgNO_3$、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、对苯醌(P-BQ)和对苯二甲酸(PTA)分别作为 e^-、h^+、$•O_2^-$和•OH 的捕获剂，对样品 1.0 L-ASO 进行自由基捕获实验，确定催化反应过程中起作用的活性物种，结果如图 12 所示。添加 EDTA 后降解率骤降了 60%以上，表明 h^+是降解 TCH 反应起作用的主要活性物种(贡献度＞60%)；加入 PTA 和 P-BQ 后降解率分别下降 19%和 17%，说明$•O_2^-$和•OH 在 TCH 降解过程中有一定协同作用，二者协同贡献约 36%。添加 $AgNO_3$ 降解率仅略有降低，证实 e^-的参与度较低。用 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)作为捕获剂，通过 EPR 检测直接验证 h^+的生成量。其原理基于 TEMPO 自身在 EPR 仪器中

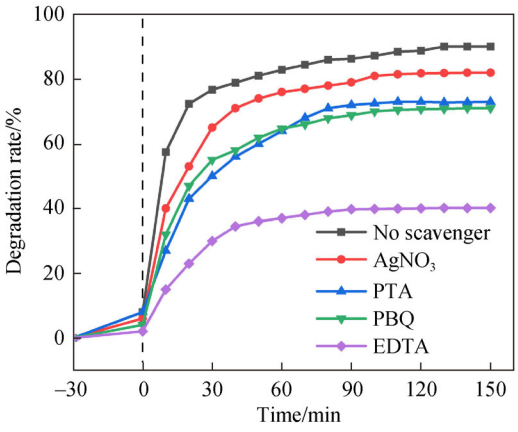


图 12　样品 1.0 L-ASO 降解 TCH 的自由基捕获测试

Fig. 12　Free radical trapping tests for 1.0 L-ASO sample degradation of TCH

产生稳定且明显的信号；当样品产生的h^+与 TEMPO 反应时，TEMPO 浓度降低，导致其 EPR 信号减弱，通过信号变化的程度可评估h^+的生成数量。由图 13a 和图 13b 可知，光照前后样品 ASO 的 TEMPO-h^+信号和样品 1.0 L-ASO 的 TEMPO-h^+信号均减弱，证实光照后均有 h^+产生；相比之下，样品 1.0 L-ASO 在光照 1 min 后 TEMPO 信号降低更显著，表明其比 ASO 能产生更多数量的 h^+，进而证实 La^{3+}掺杂能够显著提升主要活性物种的 h^+产率，提高光催化效率。

采用 Mott-Schottky 方法测试样品 ASO 和样品 1.0 L-ASO 的平带电位，如图 14 所示。样品 ASO 和样品 1.0 L-ASO 的斜率均为正，说明二者都是 n 型半导体。样品 ASO 和样品 1.0 L-ASO 的平带电位分别为 0.43 eV 和 0.38 eV，对应标准氢电极(NHE)的 0.67 eV 和 0.62 eV，La^{3+}掺杂使平带电位负移 0.05 eV；结合图 9b 中的禁带宽度数据，由公式 $E_{CB}=E_{VB}-E_g$ 计算出样品 ASO 和样品 1.0 L-ASO 的价带电势分别为 2.49 eV 和 2.34 eV，La^{3+}掺杂导致价带上移，缩小带隙，印证了 DFT 计算的能带结构。

综合以上分析，提出 La^{3+}掺杂 ASO 样品的光催化机理如图 15 所示。受光激发，样品 1.0 L-ASO 价带上产生的电子在增强的内建电场辅助下更易跃迁至导带，继而在肖特基结的作用下迅速转移到单质 Ag 上，ASO 表面电子浓度降低有效抑制了 ASO 的光腐蚀。相应在价带产生的空穴既可以直接与污染物反应将其氧化降解也可以与 H_2O 和 OH^-反应生

成•OH 进而降解污染物；单质 Ag 表面的电子与 O_2 反应生成$•O_2^-$参与降解污染物。

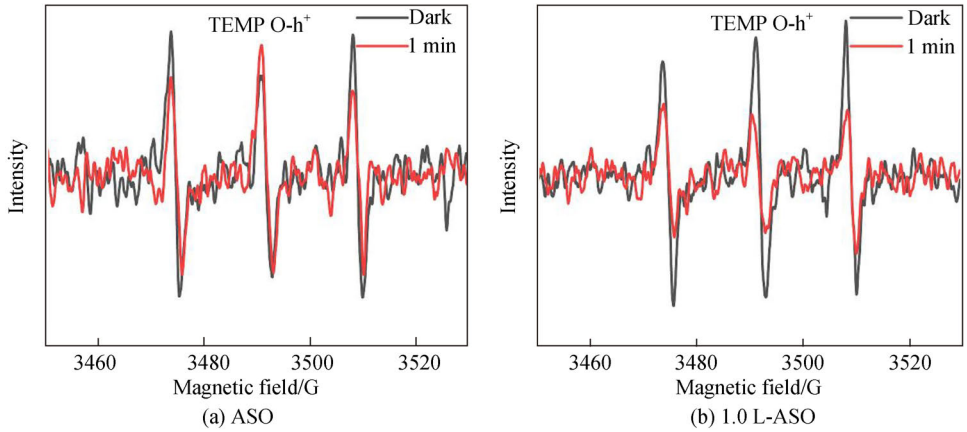


图 13　样品 ASO 和样品 1.0 L-ASO 的 EPR 图谱

Fig. 13　EPR spectra of ASO and 1.0 L-ASO samples

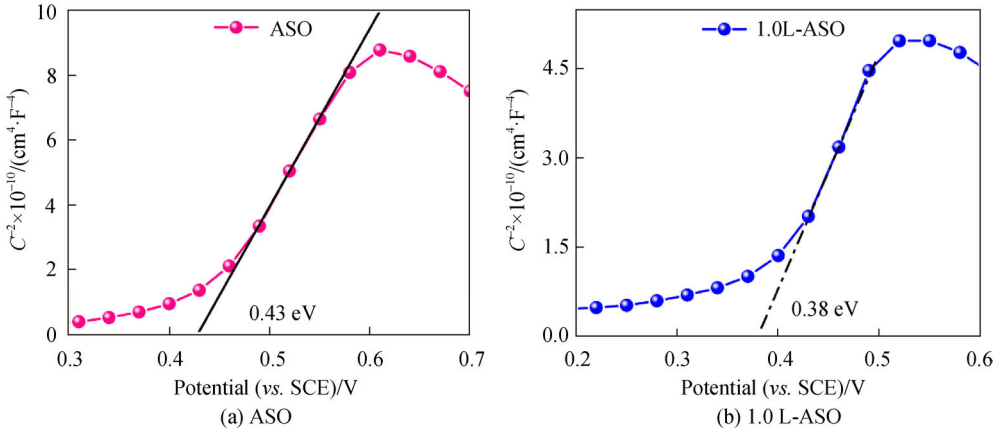


图 14　样品 ASO 和样品 1.0 L-ASO 的 Mott-Schottky 图谱

Fig. 14　Mott-Schottky plots of ASO and 1.0 L-ASO samples

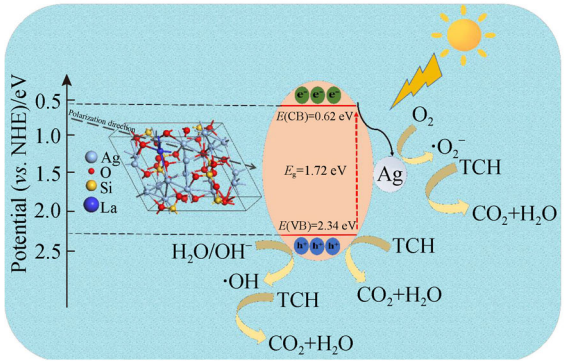


图 15　光催化反应机理图

Fig. 15　Photocatalytic reaction mechanism diagram

3　结论

1) 采用溶胶–凝胶法成功制备出 La^{3+}掺杂 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 纳米光催化材料，结合 DFT 计算确定了 La^{3+}最佳掺杂位点。证实 La^{3+}替位掺杂引发晶格畸变，晶胞体积畸变量达 1.06%，显著增强铁电内建电场强度，并诱导表面 Ag 单质原位生成，形成 $Ag/Ag_{10}Si_4O_{13}$ 肖特基异质结。

2) La 5d 态电子注入导带在导带底端形成新电子态、减小带隙，有效拓宽光响应范围至 683 nm；晶体内部优化的铁电内建电场和表面肖特基结协同作用，从晶体内部到表面同时控制载流子传输路径，驱使 h^+在 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 表面聚集、e^-在单质 Ag 上富集，显著抑制载流子复合并提升分离效率，最终实现降解率和抗光还原能力的显著提升。

3) h^+在降解过程中起主导作用，La^{3+}掺杂能够显著提升 h^+产率，掺杂量为 1%(质量分数)时对 TCH 的降解率达 90%，较未掺杂体系提升 15%，且 5 次循环后降解率仍保持初始值的 90%以上，具有良好的服役稳定性。本工作揭示了稀土掺杂引起的能带窄化、极化电场增强与表面肖特基结三重协同效应提高光催化效率和耐光腐蚀性的双效机制，为开发高效稳定银基光催化剂提供了新思路。

参考文献:

[1] SINGH A K, KAUR R, VERMA S, et al. Antimicrobials and antibiotic resistance genes in water bodies: Pollution, risk, and control[J]. Front Environ Sci, 2022, 10: 830861.

[2] WANG B Q, XU Z X, DONG B. Occurrence, fate, and ecological risk of antibiotics in wastewater treatment plants in China: A review[J]. J Hazard Mater, 2024, 469: 133925.

[3] LI W, MU B N, YANG Y Q. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater *via* bio-adsorption technology[J]. Bioresour Technol, 2019, 277: 157–170.

[4] SI Y Y, LI J N, CUI B, et al. Janus phenol–formaldehyde resin and periodic mesoporous organic silica nanoadsorbent for the removal of heavy metal ions and organic dyes from polluted water[J]. Adv Compos Hybrid Mater, 2022, 5(2): 1180–1195.

[5] WANG J L, WANG S Z, HU C Z. Advanced treatment of coking wastewater: Recent advances and prospects[J]. Chemosphere, 2024, 349: 140923.

[6] ZHENG Z Y, TIAN S, FENG Y X, et al. Recent advances of photocatalytic coupling technologies for wastewater treatment[J]. Chin J Catal, 2023, 54: 88–136.

[7] NAN J, LIU X Y, ZHANG D, et al. Application of porous materials in photocatalytic treatment of wastewater[J]. Colloids Interfaces, 2025, 9(1): 3.

[8] KHAN S U M, AL-SHAHRY M, INGLER JR W B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO_2[J]. ChemInform, 2003, 34(2): 200302016.

[9] REN F X, LIU Z T, LU Y J, et al. Synergistic lattice matching and architectural modulation in ZnO/BN heterostructures for enhanced photocatalytic properties[J]. J Environ Chem Eng, 2025, 13(3): 116692.

[10] SANNI S O, BAYODE A A, FU L, et al. Enhanced photocatalytic removal of tetracycline using Ag/AgBr embedded activated carbon with different chemical activators[J]. Surf Interfaces, 2025, 69: 106785.

[11] JIANG A L, CHEN P, LIAO J Z, et al. Constructing dual-channel carrier transport in AgBr/BiOBr/Ag_3PO_4 heterojunctions for enhanced photocatalytic NO removal[J]. Appl Surf Sci, 2025, 681: 161556.

[12] QIN J B, CHEN N, FENG C P, et al. Synthesis of a high-performance silver silicate ($Ag_6Si_2O_7$)/silver bromide (AgBr) photocatalyst with enhanced visible light catalytic activity for refractory organic pollutants[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2019, 577: 213–223.

[13] LI C X, KONG W H, JIN H Z, et al. Construction of 3D sponge-like hierarchical pore $Ag_{10}Si_4O_{13}$ microblock photocatalyst with enhanced photocatalytic activities[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2022, 633: 127829.

[14] AL-KEISY A, REN L, CUI D D, et al. A ferroelectric photocatalyst $Ag_{10}Si_4O_{13}$ with visible-light photooxidation properties[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(28): 10992–10999.

[15] ZHU X L, WANG P, HUANG B B, et al. Synthesis of novel visible light response $Ag_{10}Si_4O_{13}$ photocatalyst[J]. Appl Catal B Environ, 2016, 199: 315–322.

[16] LI C X, ZHANG Y Y, JIN H Z, et al. Fabrication and visible-light photocatalytic properties of nano-$Ag_{10}Si_4O_{13}$[J]. Ceram Int, 2021, 47(22): 32460–32465.

[17] SEYED DORRAJI M S, RASOULIFARD M H, AGHAMORADI Z, et al. The role of carbon-based nanosheets in enhancement of photocatalytic activity of $Ag_{10}Si_4O_{13}$[J]. J Photochem Photobiol A Chem, 2020, 394: 112486.

[18] LI C X, SUN H Z, JIN H Z, et al. Performance of ferroelectric visible light type II $Ag_{10}Si_4O_{13}/TiO_2$ heterojunction photocatalyst[J]. Catal Today, 2022, 400–401: 146–158.

[19] LI C X, ZHANG X, ZHANG R L, et al. 3D TiO_{2-x} and $Ag_{10}Si_4O_{13}$ nanoparticals embedded into 2D thin layer g-C_3N_4 to construct 3D/2D/3D double Z-scheme heterojunction for enhanced photocatalytic activity and stability[J]. Surf Interfaces, 2025, 64: 106477.

[20] LI C X, ZHANG R L, ZHANG Y Y, et al. *In situ* synthesis and properties of Ag/$Ag_{10}Si_4O_{13}$/GO photocatalysts with synergistic effect of plasma Resonance and Schottky junction[J]. Mater Adv, 2023, 4(3): 954–964.

[21] 李翠霞, 袁博, 张鑫, 等. SiO_2 改性 $Ag_{10}Si_4O_{13}$/氧化石墨烯光催化降解亚甲基蓝的稳定性及机理[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(4): 839–848.
LI Cuixia, YUAN Bo, ZHANG Xin, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(4): 839–848.

[22] YANG Y T, ZHAO L J, HE D F, et al. Design of 2D La-doped Bi_2WO_6 nanosheets with enhanced activity for simultaneously photocatalytic oxidation of TC and reduction of Cr(VI)[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2025, 713: 136532.

[23] KARAKAYA S, KABA L. Photocatalytic activity of rare earth elements (Gd and Ce) Co-doped ZnO nanostructured films[J]. Ceram Int, 2024, 50(17): 30743–30753.

[24] AMIRULSYAFIEE A, KHAN M M, KHAN M Y, et al. Visible light active La-doped Ag_3PO_4 for photocatalytic degradation of dyes and reduction of Cr(VI)[J]. Solid State Sci, 2022, 131: 106950.

[25] PENG J C, PENG Y H, HE F Y, et al. Enhanced UV–Vis photocatalytic activity of $SrBiO_2Cl$ through La doping[J]. Inorg Chem Commun, 2022, 144: 109889.

[26] 马润东, 杨涛, 侯新梅, 等. 稀土掺杂对半导体光催化剂性能影响的进展[J]. 光子学报, 2024, 53(9): 137–149.
MA Rundong, YANG Tao, HOU Xinmei, et al. Acta Photonica Sin, 2024, 53(9): 137–149.

[27] 李翠霞, 孙会珍, 金海泽, 等. 3D 多级孔 rGO/TiO_2 复合材料的构筑及其光催化性能研究[J]. 无机材料学报, 2021, 36(10): 1039–1046.
LI Cuixia, SUN Huizhen, JIN Haize, et al. J Inorg Mater, 2021, 36(10): 1039–1046.

[28] CHRISTY A G. Causes of anomalous mineralogical diversity in the Periodic Table[J]. Mineral Mag, 2015, 79(1): 33–49.

[29] LAN W, LIU Y P, ZHANG M, et al. Structural and optical properties of La-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering[J]. Mater Lett, 2007, 61(11–12): 2262–2265.

[30] NUR M, YAMAGUCHI N, ISHII F. Simple model for corrugation in surface alloys based on first-principles calculations[J]. Materials, 2020, 13(19): 4444.

[31] GUO C P, SONG L M, LI Y M, et al. Synthesis of V^{5+}-doped Ag/AgCl photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Appl Organomet Chem, 2018, 32(4): e4237.

[32] KOKATE M, GARADKAR K, GOLE A. Zinc-oxide-silica-silver nanocomposite: Unique one-pot synthesis and enhanced catalytic and anti-bacterial performance[J]. J Colloid Interface Sci, 2016, 483: 249–260.

[33] WANG S, CHEN Z K, ZHAO Y, et al. High photocatalytic activity over starfish-like La-doped ZnO/SiO_2 photocatalyst for malachite green degradation under visible light[J]. J Rare Earths, 2021, 39(7): 772–780.
[34] 孔文慧. $Ag_{10}Si_4O_{13}$ 基光催化材料的改性及性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2022.
KONG Wenhui. Modification and photocatalytic properties of $Ag_{10}Si_4O_{13}$ based photocatalytic material [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2022.
[35] KANG J, LEE J H, LEE H K, et al. Effect of threading dislocations on the electronic structure of La-doped $BaSnO_3$ thin films[J]. Materials, 2022, 15(7): 2417.

Engineering Directional Carriers Separation in La^{3+}-Doped $Ag_{10}Si_4O_{13}$ for Enhanced Photocatalytic Activity and Stability

LI Cuixia, *CHENG Man*, *ZHANG Xin*, *KONG Wenhui*, *LUAN Zhucheng*, *LI Qijun*, *JIN Haize*
(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Extended Abstract

Introduction A series of La^{3+}-doped $Ag_{10}Si_4O_{13}$ nano-photocatalysts were synthesized *via* the sol–gel method. The regulation mechanism of La^{3+} doping on the composition, crystal structure, microscopic morphology, and photoelectric properties of the photocatalyst was systematically investigated by characterization techniques including XRD, XPS, TEM, and paramagnetic resonance spectrometer (EPR), combined with density functional theory (DFT) calculations. Using tetracycline hydrochloride (TCH) as the target pollutant, the influence pattern and promotion mechanism of La^{3+} doping on the photocatalytic degradation performance of TCH were investigated. The results show that La^{3+} substitutes Ag^+ into the $Ag_{10}Si_4O_{13}$ lattice to trigger lattice distortion (the maximum cell volume change rate is 1.06%), enhance the ferroelectric built-in electric field, and induce the generation of a small amount of Ag monomers on the $Ag_{10}Si_4O_{13}$ surface to form an Ag/$Ag_{10}Si_4O_{13}$ Schottky junction. The synergistic effect of these two factors simultaneously controls the carrier transport path from the crystal interior to the surface, driving h^+ to accumulate on the $Ag_{10}Si_4O_{13}$ surface and e^- to enrich on the metallic Ag, thereby effectively improving carrier separation efficiency and achieving significant enhancements in degradation rate and photoreduction resistance. The injection of La-5d state electrons into the conduction band forms a donor level, reducing the material's band gap from 1.82 eV to 1.72 eV, lowering the work function by 0.17 eV, significantly broadening the photoresponse range to 683 nm, and increasing carrier density. The 1% (in mass) La^{3+}-doped sample achieved a TCH degradation rate of 90% (k = 0.031 04 min^{-1}), representing a 15% improvement in efficiency and a 20% increase in rate compared to the undoped system. Furthermore, the activity retention rate remained above 90% after five cycles, and the material composition tended to stabilize. Free radical trapping experiments indicated that h^+ is the primary active species in the photocatalytic reaction, with $•O_2^-$ and •OH playing synergistic roles.

Methods The photocatalysts were prepared by the sol-gel method. 0.9 g of citric acid was dissolved in anhydrous ethanol, after which 9.5 mL of tetraethyl orthosilicate was added dropwise and stirred for 1 h, followed by the dropwise addition of 3 mL of distilled water and continued stirring for another hour; the mixture was then sealed and aged for one week to obtain a colorless and transparent silicic acid sol. Subsequently, 6.39 mL of a 0.38 g/mL $AgNO_3$ solution and a specified amount of lanthanum (III) nitrate hexahydrate were added to this silicic acid sol, stirred for 1 h, and aged for 24 h to yield the precursor sol. The precursor sol was dried, ground, and heat-treated in a muffle furnace at 400 ℃ for 5 h to produce La^{3+}-doped $Ag_{10}Si_4O_{13}$. By varying the amount of lanthanum(III) nitrate hexahydrate added to achieve La^{3+} doping levels of x%(in mass fraction) (x = 0, 0.50, 1.00, 1.25, 1.50, 2.00) relative to the mass of $Ag_{10}Si_4O_{13}$, a series of La^{3+}-doped $Ag_{10}Si_4O_{13}$ photocatalysts were prepared, labeled as ASO (for x = 0) and x L-ASO (where x represents the specific doping level).

The crystal structures of the photocatalysts were analyzed by a D8/axs type ray diffractometer (XRD), and the lattice parameters of the samples were determined by Rietveld refinement using GSAS software. The surface composition and electronic states of the samples were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using AXISSUPRA model. A JEM-2010 transmission electron microscope (TEM) was used to observe the microscopic morphology of the samples, and the elemental distributions were analyzed by an accompanying energy spectrometer (EDS). The JW-BK100 A Specific Surface Area and Pore Size Analyzer was used to test the specific surface area and the maximum pore size of the photocatalysts.The light absorption properties of the samples were tested using a UV-Vis DRS (model U-3900H). The fluorescence intensity of the photocatalysts was tested by Fluorescence Spectrometer (PL) (model F-97). An electrochemical impedance test and Mott-Schottky curve test were performed using a CHI660D electrochemical workstation. An electron EPR (model EPR) 200M was used to detect active substances.

Weigh 0.1 g of photocatalyst in 100 mL of TCH solution (pH 6) with a concentration of 10 mg/L, dark adsorption for 30 min to reach the adsorption equilibrium and then turn on the 300 W xenon lamp for the photocatalytic reaction, and sample every 10 min, centrifuged to take the supernatant in the cuvette, and calculated the degradation rate by using UV-Vis DRS to test the concentration of TCH. The test samples were recovered and the above steps were repeated for five cycles of testing.

Simulations were carried out using Materials Studio 2020 software developed by Accelrys, based on the generalized gradient approximation (GGA) plane-wave ultrasoft pseudopotential method in the DFT framework to describe the interactions between the ionic potentials and the valence electrons, and the exchange-correlation energies between electrons were described by the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) generalized function. Geometry optimization and energy calculations were performed for all cell models using the GGA+U method without considering spin-polarization effects, with $U_{Ag\text{-}p}$ = 6 eV, $U_{O\text{-}p}$ = 4 eV, and $U_{Si\text{-}p}$ = 4 eV. The valence electron groupings used to construct the pseudopotentials are Ag $4d^{10}5s^1$, O $2s^22p^4$, Si $3s^23P^2$, and La $5p^66s^25d^1$. The plane-wave truncation energy (E_{cut}) is set to 480 eV and a 2 × 2 × 2 *K*-point grid is used to sum the Brillouin zone.

Results and discussion The XRD diffraction patterns show that the characteristic diffraction peaks of $Ag_{10}Si_4O_{13}$ appeared in all the samples, and the doping of La^{3+} did not change the crystal structure type of ASO. The XPS test results showed that there is metallic Ag in the 1.0 L-ASO, and the La element stably exists in the ASO cell as La^{3+}. The TEM photographs show that La^{3+} occupies some Ag^+ sites in the ASO lattice through substitutional doping, and the corresponding metallic Ag are polarised on the surface of the material, forming a metal-semiconductor contact interface with the L-ASO and constituting a Schottky junction. La^{3+} doping showed an inverted 'V'-shaped dependence on the degradation rate of TCH, in which the 1.0 L-ASO sample showed the best degradation performance, and the degradation rate of TCH by the 1.0 L-ASO sample remained more than 90% of the initial efficiency after five cycles of testing. DFT calculation analysis of ASO before and after doping revealed that: After La^{3+} doping, the band gap is reduced; the work function decreases from 4.22 eV to 4.05 eV and the Fermi level shifts towards the conduction band, significantly enhancing the strength of the ferroelectric built-in electric field.

Conclusions La^{3+}-doped $Ag_{10}Si_4O_{13}$ nano-photocatalytic materials were successfully prepared by sol-gel method. The optimal doping site of La^{3+} was determined by combining with DFT calculations. It was confirmed that La^{3+} substitutional doping triggered lattice distortion, with a unit cell volume distortion up to 1.06%. La^{3+} doping significantly enhanced the intensity of ferroelectric built-in electric field and induced the *in-situ* generation of metallic Ag on the surface, forming an Ag/$Ag_{10}Si_4O_{13}$ Schottky heterojunctions. The injection of La 5d state electrons into the conduction band forms new electronic states near the conduction band minimum, which reduces the band gap and effectively broadens the photoresponse range to 683 nm. The synergistic effect between the optimized ferroelectric built-in electric field within the crystal and the surface Schottky junction simultaneously controls the carrier transport path from the crystal interior to the surface. This drives the accumulation of h^+ on the $Ag_{10}Si_4O_{13}$ (ASO) surface and the enrichment of e^- on the metallic Ag, significantly inhibiting carrier recombination, enhancing separation efficiency, and ultimately achieving a significant improvement in the degradation rate and the photoreduction resistance. h^+ plays a dominant role in the degradation process, and La^{3+} doping can significantly enhance the h^+ yield. When the doping amount is 1% (in mass fraction), the degradation rate of TCH reaches 90%, which represents a 15% improvement compared to the undoped system. Furthermore, after five cycles, the degradation rate remained above 90% of its initial value, demonstrating excellent service stability. This work reveals a dual-effect mechanism where the triple synergistic effects of rare-earth doping-induced band narrowing, enhanced polarization electric field, and surface Schottky junction improve both photocatalytic efficiency and photostability. It provides a new strategy for developing highly efficient and stable silver-based photocatalysts.

Keywords silver silicate; photocatalysis; ion doping; density functional theory; tetracycline hydrochlorid