稀土 Ce 掺杂对 ZnO 结构和光催化性能的影响

余长林^{1,*} 杨 凯¹ 余济美² 彭 鹏¹ 操芳芳¹ 李 鑫¹ 周晓春¹

(¹江西理工大学材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000; ²香港中文大学化学系, 香港)

摘要: 采用共沉淀-焙烧法合成了一系列不同含量的稀土 Ce 掺杂的 ZnO 光催化剂. 利用傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱、粉末 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、紫外-可见 (UV-Vis) 光谱、光致发光 (PL) 谱等技术对所制备的光催化剂进行了系列表征. 以酸性橙 II 脱色降解为模型反应, 考察了掺杂不同含量的铈及不同焙烧温度对 ZnO 的物理结构和光催化脱色性能的影响. 结果表明: 掺入质量分数 (*w*) 为 2% 的铈可以明显改善氧化锌表面状态, 有利于产生更多的表面羟基; 同时可以抑制光生电子与光生空穴 (e^-/h^+) 的复合, 显著提高光催化脱色活性和光催化稳定性; 焙烧温度对光催化剂的晶体结构、表面性能和光催化活性产生较大影响, 500 °C 的焙烧处理使样品的结晶度较高, 同时催化剂颗粒粒径较细, 表面具有丰富的羟基. 但过高的焙烧温度 (600–800 °C) 将导致催化剂的物理结构发生恶化, 降低光催化性能.

关键词: 铈掺杂; 氧化锌; 焙烧; 光催化; 羟基; 酸性橙 II

中图分类号: O643; TB321

Effects of Rare Earth Ce Doping on the Structure and Photocatalytic Performance of ZnO

YU Chang-Lin^{1,*} YANG Kai¹ YU Jimmy C² PENG Peng¹ CAO Fang-Fang¹
LI Xin¹ ZHOU Xiao-Chun¹

(¹*School of Materials and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi Province, P. R. China;* ²*Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, P. R. China*)

Abstract: A series of ZnO photocatalysts doped with different amounts of cerium were prepared by co-precipitation and then calcined at different temperatures. The prepared pure ZnO and Ce-doped ZnO samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), UV-visible (UV-Vis) spectroscopy, and photoluminescence (PL) spectroscopy. The photocatalytic activity of the samples was evaluated by the photodegradation of acid orange II under UV light ($\lambda=365$ nm) irradiation. FT-IR results showed that ZnO doped with 2% (*w*, mass fraction) cerium had far more OH groups over the surface of the doped sample than the pure ZnO. At the same time, PL tests indicated that the presence of 2% (*w*) cerium effectively suppressed the recombination of the photogenerated hole-electron pairs. On the other hand, the calcination temperatures influenced the crystallinity and crystal size of the catalysts. XRD tests indicated that the sample calcined at 500 °C had good crystallinity and a small crystal size while elevated temperature treatment (600–800 °C) would result in sintering and increase the crystal size. At the optimal calcination temperature of 500 °C and at 2% (*w*) cerium doping the composite photocatalyst had much higher photocatalytic activity and stability compared with pure ZnO. The high photocatalytic performance of the Ce doped ZnO could be attributed to an

Received: October 21, 2010; Revised: December 13, 2010; Published on Web: January 7, 2011.

*Corresponding author. Email: yuchanglinjx@163.com; Tel: +86-797-8312431.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21067004), Open Project Program of State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces (Xiamen University), China (200906), Research Foundation of Education Bureau of Jiangxi Province, China (GJJ10150), and Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (2010GZH0048).

国家自然科学基金(21067004), 固体表面物理化学国家重点实验室(厦门大学)开放基金(200906), 江西省教育厅青年科学基金(GJJ10150)及江西省自然科学基金(2010GZH0048)资助项目

increase in surface OH groups, high crystallinity and a low recombination rate of electron/hole (e^-/h^+) pairs.

Key Words: Cerium doping; Zinc oxide; Calcination; Photocatalysis; OH group; Acid orange II

1 引言

目前以半导体为催化剂,利用光催化氧化降解有毒污染物作为一种有效的治理污染方法,已成为环境保护科学研究的一个热点.¹⁻¹³ ZnO的禁带宽度为3.2 eV,在波长小于387 nm的紫外光照射下,可激发产生光生电子-空穴对,生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 等具有极强氧化还原能力的高活性基团,可应用于光催化反应.¹⁴⁻¹⁷ 它可以通过光催化作用将各种易挥发性有机污染物最终氧化为 CO_2 和 H_2O 等无机物,并可氧化去除水中几乎所有的有机污染物.这对解决日益严重的有机染料污染提供了有效的处理方法,因而利用ZnO光催化剂进行环境净化引起了人们广泛的重视.但目前ZnO的光催化活性相比于已经商业化的 TiO_2 光催化剂还有差距,同时其光腐蚀现象比较严重,因此有必要提高它的光催化活性和稳定性.

在半导体光催化剂中掺杂适当的金属离子能够有效地调控其电子能态结构,并改变其表面状态,进而起到提高光催化性能的作用.¹⁸⁻²⁰ 此外金属离子可成为电子的有效接受体,捕获从价带激发到导带中的光生电子.由于金属离子对光生电子的争夺,可减少半导体表面光生电子与空穴对的复合,从而使催化剂表面产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 等活性基团,提高催化剂的活性.但对金属离子掺杂氧化锌光催化剂的结构与性能的研究较少.以前的研究表明,稀土La和Y的掺杂可以提高 TiO_2 的光催化活性,但Ce掺杂却降低了它的光催化活性.¹⁹ 本文利用共沉淀的方法制备一系列的Ce掺杂ZnO光催化剂,考察不同浓度的Ce掺杂及焙烧温度对ZnO的物理结构性质和光催化性能的影响.

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

称取一定量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海国药集团),并根据掺杂不同质量分数的铈按化学计量比称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海国药集团),将它们一起溶于一定量的去离子水中,配成溶液A(浓度约为 $0.925 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).然后称取 Zn^{2+} 物质的量的两倍的氢氧化钠溶于一定量的去离子水中配成溶液

B(浓度约为 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).将溶液B在磁力强烈搅拌下缓慢滴加到溶液A中,得到白色沉淀,滴加完后继续搅拌0.5 h使其反应完全.将其过滤并用蒸馏水和无水乙醇洗涤2-3次,在恒温干燥箱中 90°C 干燥12 h,充分研磨后放入到马弗炉中在不同温度下进行焙烧2 h,然后自然冷却到室温.

2.2 催化剂的表征

样品的X射线粉末衍射(XRD)分析在Miniflex X射线衍射仪(日本理学)上进行,扫描范围为 10° - 80° ,管电压30 kV,管电流15 mA,入射光为Cu K_α ($\lambda=0.154 \text{ nm}$).用XL30扫描电子显微镜(荷兰飞利浦)观察样品整体形貌.紫外-可见吸收光谱在UV-2550型(日本岛津)紫外-可见分光光度计上获得,以 BaSO_4 做参照.样品的傅里叶变换红外(FT-IR)光谱分析采用Nicolet-470型(美国热电公司)红外光谱仪测定,使用KBr压片技术制样,分辨率为 4 cm^{-1} .为了表征光催化剂的光生电子-空穴对的重组合寿命,使用F-4500(日本Hitachi)荧光光谱仪对其进行光致发光(PL)谱分析.测试时,使样品分散在无水乙醇中.铈和其它元素的最终含量用PW2424型X荧光分析仪(荷兰Panalytical)分析测定.

2.3 光催化活性测试

光催化反应在自制的光催化反应器中进行.光反应器中心光源为15 W 365 nm的紫外灯.在光催化反应中,染料酸性橙II溶液的初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液体积为80 mL,催化剂的用量为50 mg.在光催化反应前,含光催化剂的染料悬浮液在暗处搅拌吸附40 min达到物理吸附和脱附平衡,然后打开光源.在光照的每一小时的时间段取出1-2 mL样液,进行高速离心分离,除去里面的催化剂颗粒,用721型分光光度计在484 nm处测定上层清液的吸光值.根据吸光值的变化求得亚甲基蓝的降解率,即降解率 $\alpha = ((A_0 - A)/A_0) \times 100\%$ (其中, A_0 为染料初始吸光度值, A 为降解后的染料吸光度值).

3 结果与讨论

3.1 催化剂表征分析

3.1.1 粉末X射线衍射分析

用 XRD 技术确定样品的结晶度和相态. 图 1(a) 是不同铈掺杂量的 ZnO 样品的 XRD 谱图. 由该图可知, 纯 ZnO 样品在 (100)、(002) 和 (101) 等晶面出现的衍射峰与 JCPDS 卡 No.36-1451 一致, 表明产物为六方晶系纤锌矿结构的 ZnO. 这些峰的峰型尖锐, 且半峰宽较窄, 表明该样品具有很高的结晶度, 同时没有出现其它衍射峰, 表明制备的样品纯度较高. 在所有掺杂后的 ZnO 的衍射曲线上都没有检测出 CeO_2 的特征峰和其它杂峰, 其可能原因是 Ce 处于高分散状态或者 Ce^{4+} 离子的掺入量过少, 使 XRD 难

于检测出. 对 2%(w)Ce/ZnO 样品进行不同温度的焙烧处理, 其 XRD 谱图如图 1(b) 和 1(c) ((101) 晶面的特征衍射峰的放大图) 所示. 从这两个图可以看出, 随着焙烧温度的升高, 典型特征衍射峰的位置并没有发生变化, 说明在此过程中没有新的物相和新的物质生成, 只是随着焙烧温度的升高, 相应产物的特征衍射峰强度逐渐增强, 表明其结晶度逐步提高了.

根据 X 射线衍射线宽化法, 按 Scherrer 公式: $D = 0.89\lambda / (\beta \cos \theta)$ 计算 ZnO 的平均晶粒尺寸 D , 式中, β 为特征衍射峰半峰宽, λ 为入射光波长 (0.154 nm), θ 为衍射角, 计算结果列于表 1. 从表 1 中的数据可以看出, 所制备 ZnO 的平均晶粒粒径在 40 nm 左右, 为纳米级催化剂. 铈的存在只略微减少了 ZnO 粒子的平均晶粒粒径, 且铈的掺杂量对氧化锌的平均粒径影响不大. 此外, 还可以看出, 随着焙烧温度从 600 °C 提高到 800 °C, 样品的平均晶粒粒径明显变大, 表明高温焙烧处理引起了 ZnO 纳米粒子的烧结长大.

3.1.2 傅里叶变换红外光谱分析

图 2 为不同铈掺杂量和不同焙烧温度的 2%Ce/ZnO 的红外光谱图. 由图 2 可知, 产物在 3440 cm^{-1} 附近有一宽的吸收峰, 该峰为 ZnO 表面的化学吸附水而形成的羟基特征伸缩振动峰. 在 1640 cm^{-1} 附近处的吸收峰为游离水中的 H—O—H 弯曲振动峰. 在 432 cm^{-1} 附近处的吸收峰为 ZnO 的 Zn—O 键特征吸收峰.²¹ 在 1384 cm^{-1} 附近处的吸收峰归为硝酸根离子的特征峰, 它是由于前驱体中引入的硝酸根离子, 在焙烧时没有完全分解.²² 由文献²³可知, CeO_2 的红外吸收峰在一般情况下只能观察到 700 cm^{-1} 附近的红外弱峰和 400 cm^{-1} 附近的强红外吸收宽带. 图 2 (b) 中 493 cm^{-1} 附近处弱的红外吸收峰, 我们认为是

图 1 样品的粉末 X 射线衍射谱图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the samples

(a) samples with different Ce contents (w) calcined at 500 °C;

(b) 2%Ce/ZnO calcined at different temperatures;

(c) (101) plane of 2%Ce/ZnO calcined at different temperatures

表 1 不同铈掺杂量的氧化锌和 2%Ce/ZnO 在不同温度焙烧的平均晶粒尺寸

Table 1 Average grain size of the zinc oxide samples with different Ce contents and 2%Ce/ZnO samples calcined at different temperatures

Sample ^a	D / nm	Sample ^b	D / nm
ZnO	44.37	2%Ce/ZnO (400 °C)	38.87
0.5%Ce/ZnO	44.12	2%Ce/ZnO (500 °C)	41.94
1%Ce/ZnO	42.76	2%Ce/ZnO (600 °C)	44.21
2%Ce/ZnO	41.94	2%Ce/ZnO (700 °C)	46.51
4%Ce/ZnO	42.11	2%Ce/ZnO (800 °C)	49.74
8%Ce/ZnO	42.92		

^a Samples with different Ce contents calcined at 500 °C; ^b 2%Ce/ZnO calcined at different temperatures; D : average grain size

图2 样品的傅里叶变换红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of the samples

(a) samples with different Ce contents calcined at 500 °C; (b) 2%Ce/ZnO calcined at different temperatures

Ce—O键的振动吸收峰,此吸收峰发生明显蓝移现象,可能是由于Ce和ZnO发生了强烈的相互作用所致.另外,由于CeO₂和ZnO在1106 cm⁻¹附近均无吸收,图中的1106 cm⁻¹附近处的红外吸收峰则可能是Ce—O—Zn键的振动吸收峰,因为焙烧CeO₂和ZnO的混合物可能生成CeZnO₃.²⁴从图2(a)中还可以看出,样品表面羟基峰随着铈掺杂量的增加而逐渐变宽变强,并在铈的掺杂量为2%(w)时,峰值达到最大.表明掺杂铈改善了氧化锌的表面状态,有利于产生更多的表面羟基.在光催化反应中,催化剂表面羟基数越多,越有利于产生更多的氢氧自由基和提高光催化反应活性.^{10,11}图2(b)表明,在相同铈的掺杂量情况下,随着焙烧温度的升高,游离水中的H—O—H的吸收峰逐渐减小,氧化锌的表面羟基峰值先增大后减小,在500 °C时达到最大,在700和800 °C焙烧样品的表面羟基峰明显变弱,这是由于过高温度的焙烧引起催化剂表面发生了脱羟基化反应,同时使催化剂的比表面积减小,造成表面羟

基数量的减少.

3.1.3 扫描电镜(SEM)分析

图3分别为500 °C焙烧的ZnO、2%Ce/ZnO及800 °C焙烧的2%Ce/ZnO几个典型样品的扫描电镜照片.从图3(a)和3(b)中的电镜照片可以看出,500 °C焙烧的样品的颗粒较小,且分散性好;而图3(c)表明,800 °C焙烧的2%Ce/ZnO的颗粒出现了严重团聚现象,颗粒粒径明显变大,这主要是由于颗粒之间发生了烧结,导致颗粒长大和分散性下降.

3.1.4 紫外-可见吸收光谱分析

紫外-可见吸收光谱可以反映固体样品对不同波长的光的吸收情况.图4是不同铈含量和不同焙烧温度的样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图.分别做它们的吸收曲线的切线与X轴相交得样品的光吸收边,即光吸收阈值 λ_g ,然后根据带隙能(eV)公式: $E_g = 1240/\lambda_g$,²⁵算出各催化剂的带隙能 E_g ,结果见表2.从图4(a)可以看出,铈的掺杂使ZnO的吸收边略向长波方向移动,且随着掺杂量的增加,红移和

图3 典型样品的扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of the typical samples

(a) ZnO calcined at 500 °C; (b) 2%Ce/ZnO calcined at 500 °C; (c) 2%Ce/ZnO calcined at 800 °C

图4 样品的紫外-可见吸收光谱图

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of the samples

(a) samples with different Ce contents calcined at 500 °C; (b) 2%Ce/ZnO calcined at different temperatures

表2 样品的带隙能

Table 2 Band gap energies of the samples

Sample ^a	E_g / eV	Sample ^b	E_g / eV
ZnO	3.20	2%Ce/ZnO (400 °C)	3.18
0.5%Ce/ZnO	3.13	2%Ce/ZnO (500 °C)	3.11
1%Ce/ZnO	3.12	2%Ce/ZnO (600 °C)	3.16
2%Ce/ZnO	3.10	2%Ce/ZnO (700 °C)	3.12
4%Ce/ZnO	3.10	2%Ce/ZnO (800 °C)	3.00
8%Ce/ZnO	3.00		

^a samples with different Ce contents calcined at 500 °C; ^b 2%Ce/ZnO calcined at different temperatures; E_g : band gap energy

带隙能减小越明显. 图4(b)表明焙烧温度对2%Ce/ZnO的光吸收性能同样产生影响, 焙烧温度的升高, 样品的吸收边略有红移, 尤其是800 °C焙烧的样品表现最为明显, 这可能是由于过高的焙烧温度使纳米粒子的粒径长大导致红移的出现.²⁵

3.1.5 光致发光谱分析

光致发光谱可以用来表征光催化剂的光生电子空穴对的重组程度和寿命. 实验中的光致发光谱

是在激发波长为280 nm条件下获得的, 图5是不同铈含量和不同焙烧温度的样品的光致发光光谱图. 由文献²⁶可知, ZnO纳米粒子发光峰由紫外发光峰和可见区发光带两个部分组成. 一个位于390 nm附近, 一般认为是ZnO的本征发光峰, 是由价带顶的空穴与导带底的电子形成的电子-空穴对复合发光. 另一个位于可见光区(415–620 nm), 但其发光机制仍有争议. 目前大家比较倾向的解释是该发光带是与氧空位和锌空位等缺陷有关的发光, 主要由缺陷浓度决定其强弱.²⁷ 如图5(a)所示, 所有样品均出现了这两种发光峰. 纯ZnO在390 nm附近出现较强的近紫外发光峰, 但铈掺杂以后该发光峰的峰位发生了红移, 其中2%Ce/ZnO红移表现最明显, 移至410 nm附近. 根据文献²⁸, $\Delta E_g = (h^2/8m)(3/IT^{2/3})n_e^{2/3}$, 式中 ΔE_g 为Bursterin移动引起的带隙变化, m 为导带中电子的有效质量, h 为普朗克常数, n_e 为载流子浓度, 认为红移可能是由于掺杂以后引起载流子浓度的变化, 从而导致Bursterin移动引起带隙变化. 因此

图5 样品的光致发光光谱图

Fig.5 Photoluminescence spectra of the samples

(a) samples with different Ce contents calcined at 500 °C; (b) 2%Ce/ZnO calcined at different temperatures

紫外发光峰峰位的变化是由于Ce掺入引起了ZnO能带结构、禁带宽度的变化所引起。一定量的铈掺入对ZnO发光峰的强度有显著影响,掺杂后样品的两个发光峰的强度有较大幅度的减弱,这可能是由于掺杂的铈离子对电子发生了争夺,减少了半导体表面光生电子与光生空穴的复合几率,同时使其能带结构发生变化,减小了禁带宽度,使得ZnO中电子-空穴对得到了有效的分离。其中2%(w)的铈掺杂使其减弱最为明显,然而随着铈掺杂量的增加,发光峰强度又略有增强,可能的原因是过多铈的掺杂,导致氧或锌缺陷的增加,使发光峰强度增强了。从图5(b)可以看出,焙烧温度也对2%Ce/ZnO样品的发光峰产生比较大的影响,随着温度的升高,样品的发光能力先略有减弱,然后不断增强,其中500 °C焙烧样品的发光能力最弱,表明一定温度范围内的热处理可以提高样品的结晶度,降低光生电子与光生空穴的复合。但是随着温度的继续提高,发光峰强度又开始增强,这可能是由于高温焙烧导致晶格中的氧或锌原子离开了原来的位置,又产生了更多的氧或锌空位缺陷,导致蓝光波段的发光强度增强。

3.2 光催化性能测试和分析

样品的光催化活性通过在紫外光照射下进行染料分子酸性橙II的光催化脱色来评价。反应前,先进行吸附40 min,待达到吸附平衡后,打开紫外光源。图6表明铈的不同掺杂量对氧化锌光催化活性的影响。从图6(a)可以看出,不加入催化剂时,酸性橙II浓度随照射时间基本不变,表明酸性橙II是一个稳定的染料分子,直接光解反应可以被忽略。随着铈的掺杂量的增加,酸性橙II降解率逐渐增加然

后下降。铈的最佳含量发现为2%(w)。根据 $\alpha = ((A_0 - A_t)/A_0) \times 100\%$ 计算出酸性橙II在光照5 h后的降解率,见图6(b)。在光照5 h后,酸性橙II在ZnO、0.5%Ce/ZnO、1%Ce/ZnO、2%Ce/ZnO、4%Ce/ZnO和8%Ce/ZnO上的降解率分别为63%、72%、81%、86%、67%和59%。由前面的光致发光谱分析可知,掺杂适量的铈使活性增加的主要原因是铈离子的存在减少了半导体表面光生电子与空穴的复合几率。此外,前面的红外测试表明,掺杂2%(w)的铈离子改善了样品的表面状态,产生了更多的表面羟基基团,从而易产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,而 $\cdot\text{OH}$ 自由基是染料光催化降解的主要活性基团。¹¹但掺杂过多的铈离子,活性反而下降,可能是由于过多的铈的存在,导致氧或锌缺陷的增加,同时部分掺杂离子可能演变成为电子和空穴的复合中心,²⁹使得光生电子-空穴对更易复合而导致ZnO的光催化活性的降低。氧化锌作为光催化剂的另一个问题是容易发生光腐蚀,造成光催化活性下降。对此,我们对纯ZnO和2%Ce/ZnO进行了循环光催化活性测试。从图6(a)可看出,2%Ce/ZnO的稳定性较好,循环4次,活性只有略微下降,而纯ZnO的活性下降更明显,这表明铈的存在还可以增加ZnO光催化剂的稳定性。

从图7(a, b)可看出焙烧温度对2%Ce/ZnO的活性的影响。焙烧温度从400 °C增加到500 °C的同时,活性也相应增加了,其原因是氧化锌的结晶度提高了,减少了光生电子与空穴的复合中心,提高了光催化反应活性。但随着温度的继续增加(600–800 °C),光催化剂的活性又开始逐渐下降,到了800 °C,酸性橙II的降解率只有28%。过高温度的

图6 不同含量铈掺杂氧化锌的光催化性能比较

Fig.6 Comparison of the photocatalytic performance of the catalysts with different Ce contents
(a) dye concentration changes as a function of irradiation time; (b) degradation rate of the dye after 5 h irradiation

图7 不同温度焙烧的2%Ce/ZnO的光催化性能比较

Fig.7 Comparison of the photocatalytic performance of 2%Ce/ZnO calcined at different temperatures

(a) dye concentration changes as a function of irradiation time;
(b) degradation rate of the dye after 5 h irradiation

焙烧处理导致催化剂活性下降的主要原因是氧化锌粒子的烧结长大,造成催化剂的分散性能下降,不利于光的吸收,另外就是过高的焙烧温度导致催化剂表面发生脱羟基化反应和比表面积的减小,这些物理结构的恶化是催化活性下降的主要原因。

为了定量了解酸性橙 II 在不同催化剂的降解反应动力学,应用公式: $\ln(C_0/C_t)=kt$ 所描述的准一级动力学方程近似求解光催化降解速率常数^{8,30,31}。在式中 C_0 和 C_t 是时间分别为 0 和 t 时染料溶液的浓度, k

是一级速率常数。表 3 是以 $\ln(C_0/C_t)$ 对 t 进行线性回归分析,得到的各催化剂的反应速率常数。从表中可以看出,得到了具有很好相关性的一级反应动力学常数,它们的相关系数 $R^2>0.97$,且 $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 呈直线关系,因此该反应可表示为表观一级动力学过程。无论是在最佳掺杂量(2%)还是在最佳的焙烧温度(500 °C),反应速率常数 k 值都是最大的。

4 结 论

利用共沉淀合成了一系列的铈掺杂 ZnO 光催化剂。铈的掺杂量和焙烧温度对光催化降解染料的活性产生重大影响。质量分数为 2% 的铈掺杂和 500 °C 的焙烧温度,使 ZnO 表现最佳的光催化活性。适量铈的掺杂有利于降低光生电子与光生空穴的复合几率和提高光催化稳定性,并改善了 ZnO 表面状态,易产生更多的表面羟基,进一步提高了它的光催化活性。但过高温度的焙烧,将使催化剂表面羟基数量减少和催化剂颗粒的烧结长大,导致光催化活性降低。

References

- (1) Zou, Z. G. *Funct. Mater. Info.* **2008**, 4, 17. [邹志刚. 功能材料信息, **2008**, 4, 17.]
- (2) Yu, C. L.; Zhou, W. Q.; Yang, K.; Rong, G. *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 5756.
- (3) Yu, C. L.; Yu, J. M. *Mater. Sci. Eng. B* **2009**, 164, 16.
- (4) Wen, F. Y.; Yang, J. H.; Zong, X.; Ma, Y. *Prog. Chem.* **2009**, 21, 2285. [温福宇, 杨金辉, 宗旭, 马艺. 化学进展, **2009**, 21: 2285.]
- (5) Yu, C. L.; Yu, J. M. *Catal. Lett.* **2010**, 140, 172.
- (6) Zhang, J.; Xu, Q.; Feng, Z. C.; Li, M. J.; Li, C. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, 47, 1766.
- (7) Li, Y. X.; Hu, Y. F.; Peng, S. Q.; Lu, G. X.; Li, S. B. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 9352.
- (8) Yu, C. L.; Fan, C. F.; Yu, J. M. *Mater. Res. Bull.* **2011**, 46, 140.
- (9) Yu, J. G.; Xiang, Q. J.; Zhou, M. H. *Appl. Catal. B* **2009**, 90, 595.
- (10) Yu, C. L.; Yu, J. M. *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, 71, 1337.
- (11) Yu, C. L.; Yu, J. M.; Chan, M. *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 1061.
- (12) Yu, C. L.; Yu, J. M. *Catal. Lett.* **2009**, 129, 462.
- (13) Zhang, X.; Ai, Z. H.; Jia, F. L.; Zhang, L. Z. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 747.
- (14) Li, C. Q.; Luo, L. T.; Xiong, G. W. *Chin. J. Catal.* **2009**, 30, 1058. [李长全, 罗来涛, 熊光伟. 催化学报, **2009**, 30, 1058.]
- (15) Xu, B.; Wang, S. L. *Chin. Funct. Mater.* **2010**, 41, 307. [徐波, 王树林. 功能材料, **2010**, 41, 307.]
- (16) Li, Y. X.; Wang, T. H.; Peng, S. Q.; Lü, G. X.; Li, S. B. *Acta*

表3 催化剂的光催化降解酸橙 II 一级速率常数

Table 3 The first-order reaction rate constant of the catalysts in degradation of the dye

Sample ^a	k/h^{-1}	R^2	Sample ^b	k/h^{-1}	R^2
ZnO	0.27	0.99	2%Ce/ZnO (400 °C)	0.24	0.99
0.5%Ce/ZnO	0.28	0.97	2%Ce/ZnO (500 °C)	0.33	0.99
1%Ce/ZnO	0.32	0.99	2%Ce/ZnO (600 °C)	0.15	0.99
2%Ce/ZnO	0.33	0.99	2%Ce/ZnO (700 °C)	0.16	0.98
4%Ce/ZnO	0.20	0.99	2%Ce/ZnO (800 °C)	0.08	0.97
8%Ce/ZnO	0.18	0.99			

^a samples with different Ce contents calcined at 500 °C; ^b 2%Ce/ZnO calcined at different temperatures; k : the first-order reaction rate constant

- Phys. -Chim. Sin. **2004**, *20*, 1434. [李越湘, 王添辉, 彭绍琴, 吕功煊, 李树本. 物理化学学报, **2004**, *20*, 1434.]
- (17) Xu, P. C.; Liu, Y.; Wei, J. H.; Xiong, R.; Pan, C. X.; Shi, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2261. [许平昌, 柳阳, 魏建红, 熊锐, 潘春旭, 石兢. 物理化学学报, **2010**, *26*, 2261.]
- (18) Yu, C. L.; Yu, J. M. *Mater. Sci. Eng. B* **2010**, *166*, 213.
- (19) Lin, J.; Yu, J. M. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *16*, 63.
- (20) Yu, J. G.; Yu, H. G.; Ao, C. H.; Lee, S. C.; Yu, J. C.; Ho, W. K. *Thin Solid Films*, **2006**, *496*, 273.
- (21) Fu, T. H.; Gao, Q. Q.; Liu, F.; Dai, H. J.; Kou, X. M. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 797. [傅天华, 高倩倩, 刘斐, 代华均, 寇兴明. 催化学报, **2010**, *31*, 797.]
- (22) Deng, Q. Y.; Liu, L.; Deng, H. M. *Spectrum Analysis Tutorial*; Science Press: Beijing, 2003; p 68. [邓芹英, 刘岚, 邓惠敏. 波谱分析教程. 北京: 科学出版社, 2003: 68.]
- (23) McDevitt, N. T.; Baun, W. L. *Spectrochimica Acta* **1964**, *20*, 799.
- (24) Zhao, Z. C.; Liu, L. L. *J. Bohai. Univ (Nat. Sci.)* **2009**, *30*, 317. [赵志成, 刘连利. 渤海大学学报: 自然科学版, **2009**, *30*, 317.]
- (25) Gao, L.; Zheng, S.; Zhang, Q. H. *Nano TiO₂ Photocatalytic Materials and Its Application*; Chemical Industry Press: Beijing, 2002; pp 110–111. [高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002: 110–111.]
- (26) Jia, T. K.; Wang, W. M.; Huang, F.; Fu, Z. Y.; Ma, X. H.; Guo, W. *Rare Metal Mat. Eng.* **2009**, *38*, 979. [贾铁昆, 王为民, 黄飞, 傅正义, 马秀华, 郭伟. 稀有金属材料与工程, **2009**, *38*, 979.]
- (27) Yang, Y. Q.; Du, G. H.; Ding, W.; Li, J.; Li, T. B.; Xu, B. S. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2010**, *26*, 300. [杨永强, 杜高辉, 丁伟, 李洁, 李天宝, 许并社. 无机化学学报, **2010**, *26*, 300.]
- (28) Park, K. C.; Ma, D. Y.; Kim, K. H. *Thin Solid Films* **1997**, *305*, 201.
- (29) Su, S.; Lu, S. X.; Xu, W. G. *Chin. J. Process. Eng.* **2008**, *8*, 54. [苏苏, 卢士香, 徐文国. 过程工程学报, **2008**, *8*, 54.]
- (30) Herrmann, J. M.; Ahiri, H.; Ait-Ichou, Y.; Lassaletta, G.; Gonzalez-Eliphe, A. R.; Fernandez, A. *Appl. Catal. B* **1997**, *13*, 219.
- (31) Lin, X. P.; Huang, T.; Huang, F. Q.; Wang, W. D.; Shi, J. L. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24629.