

# 钐离子掺杂二氧化铈光催化剂的制备及其净化双酚 A 污染物的机理

王一帆, 钱文轩, 徐 冬, 侯建华, 杨 慧

(扬州大学环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127)

**摘 要:** 二氧化铈( $\text{CeO}_2$ )材料因其独特的光、磁、电性能而备受关注, 尤其在光催化降解环境污染物方面展现出了高效、无毒、低成本的显著优势。以硝酸铈和硝酸钐为原料, 采用无模板一步水热法成功制备了具有类扫帚状形貌的钐离子掺杂二氧化铈( $\text{Sm-CeO}_2$ )光催化剂, 详细研究了不同掺杂浓度对其光催化性能的影响, 同时确定了最佳掺杂比为  $\text{Ce/Sm}$  摩尔比=1.00:0.15(0.15-SC)。紫外-可见吸收光谱表明  $\text{Sm}$  掺杂后的样品与未掺杂  $\text{CeO}_2$  相比带隙值( $E_g$ )明显减小, 最佳掺杂比时 0.15-SC 样品的  $E_g$  最小仅为 2.88 eV。以环境污染物双酚 A(BPA)为降解实验的模型, 发现  $\text{Sm}$  掺杂后的  $\text{CeO}_2$  样品光催化降解效率均有一定程度的提升, 且 0.15-SC 样品降解效率最高达 99.83%, 是未掺杂  $\text{CeO}_2$ (28.31%)的 3.52 倍。活性物质的猝灭实验可以判断出, 羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和空穴( $\text{h}^+$ )在 0.15-SC 样品光催化降解 BPA 过程中起到很大的作用。且在 4 次的性能循环性实验后, 0.15-SC 样品仍保持 89.53%的降解率, 表明其可循环利用性良好。本工作中钐离子掺杂后二氧化铈材料展现出较高的光催化净化环境污染物活性, 充分证实了离子掺杂是一种有效提高光催化性能的方法, 可为以后同类金属氧化物材料设计离子掺杂体系提供有效的思路。

**关键词:** 二氧化铈; 离子掺杂; 光催化降解; 双酚 A

中图分类号: X703; O644.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1057-09

网络出版时间: 2025-01-10



二氧化铈( $\text{CeO}_2$ )是在自然界中含量丰富且重要的稀土金属氧化物, 由于 4 价铈离子和 3 价铈离子之间的氧化价态易于转化, 故  $\text{CeO}_2$  具有较高的储放氧能力<sup>[1-3]</sup>。且铈的 4f 轨道上有 1 个未成对电子, 同时铈原子的磁矩大, 电子能级高, 故可与大多数元素反应形成多价配位化合物, 导致其在光、电、磁等方面有着显著的用途, 并且可以实现量能转换、传输和存储等功能<sup>[4-6]</sup>。 $\text{CeO}_2$  具有立方萤石型结构, 即面心立方晶体结构, 此结构中存在许多边缘或顶点空位, 使得离子可以快速扩散, 因此它被公认为具有氧空位快速迁移的离子半导体。

二氧化铈的带隙值与  $\text{TiO}_2$  等其他传统的半导体光催化剂类似, 具有作为合适且高效光催化剂的潜力<sup>[7]</sup>。近年来, 研究者们通过控制  $\text{CeO}_2$  材料的结构特性, 可以获得催化性能优异和易于功能化的光催化剂材料。例如, 本课题组之前成功地制备了多孔类三维多层结构的  $\text{CeO}_2$  光催化剂<sup>[8]</sup>。与其他报导

的单一纳米线、纳米棒以及其它形状的纳米颗粒相比, 多层结构  $\text{CeO}_2$  具备比单形态  $\text{CeO}_2$  更优异的一些特殊性质。后来虽然制备层次化体系结构已经取得了一定的进展, 但这些方法通常需要先通过复杂的实验过程得到特殊的模板。Li 等<sup>[9]</sup>利用固溶体晶向外延生长技术, 成功合成了由六面体棱柱锚定于八面体构成的  $\text{CeO}_2$  同质结构。此结构中, 棱柱的晶面归属为 $\{100\}$ , 八面体的晶面则归属为 $\{111\}$ 。通过光催化性能的对比测试发现, 当棱柱生长在八面体上时, 能有效激活原本惰性的八面体  $\text{CeO}_2$ , 进而大幅提升此同质结构  $\text{CeO}_2$  光催化剂将  $\text{CO}_2$  光催化还原为  $\text{CH}_4$  的效率。此外, Wang 等<sup>[10]</sup>也设计了一种三维分层结构的  $\text{Mn}$  掺杂  $\text{CeO}_2$ , 该材料由纳米管组装而成, 适用于  $\text{H}_2$  还原反应, 并展现出了作为高效活化过氧单硫酸盐(PMS)类芬顿反应光催化剂的潜力。

离子掺杂技术旨在通过向特定材料或物质中引

收稿日期: 2024-10-25。 修订日期: 2024-11-12。

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(22406161); 扬州市“绿杨金凤”优秀博士项目(137013435); 扬州大学“高端人才支持计划”。

第一作者: 王一帆(2005—), 女, 本科。

通信作者: 杨 慧(1994—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2024-10-25. Revised date: 2024-11-12.

First author: WANG Yifan (2005—), female, undergraduate.

E-mail: 1764878579@qq.com

Correspondent author: YANG Hui (1994—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: huiyang5211@yzu.edu.cn

入少量的其他元素或化合物,以达到优化其性能的目的<sup>[11–12]</sup>。对于二氧化铈光催化剂材料而言,离子掺杂可以通过引入新的元素或离子来改变其电子结构、能带结构以及表面性质,从而系统地增强其光催化性能。具体而言,离子掺杂可以在氧化铈的能带结构中引入新的能级,降低其带隙宽度,使得更多的可见光能够被吸收,从而最终提高光催化效率<sup>[11–12]</sup>。其次,当其他阳离子进入 CeO<sub>2</sub> 晶格时,它们会在结构变形和电荷补偿机制的作用下形成氧空位(氧缺陷)。此过程中形成的氧空位能够充当光生电子的有效捕获点,有效降低电子与空穴的再复合率,进而显著提升材料的光催化效率。此外,离子掺杂还会改变氧化铈的电子结构,使其具有更好的导电性和电荷传输性能,有利于光生载流子的分离和传输<sup>[13]</sup>。也有相关文献验证了离子掺杂二氧化铈光催化剂在环境净化、光解水制氢、太阳能光伏电池以及 CO<sub>2</sub> 能源化等领域具有广泛的应用前景。通过优化离子掺杂的种类和浓度,可以进一步提高二氧化铈光催化剂的性能,满足不同领域的应用需求<sup>[13–15]</sup>。

通常来说,在 CeO<sub>2</sub> 晶格中引入离子是非常困难的。本工作侧重于稀土离子 Sm 掺杂 CeO<sub>2</sub> 光催化剂的合成体系的设计并系统性地研究总结原料反应配比关系,从光催化机理角度深入地阐明离子掺杂对光催化性能的影响。利用一系列表征结果验证了离子掺杂是一种显著增强二氧化铈光催化剂的性能的有效改性手段。随着研究的不断深入和测试技术的不断发展,离子掺杂的二氧化铈光催化剂将在更多领域发挥重要作用。

## 1 实验

### 1.1 光催化剂的合成方法

准确称量 5.8 g 柠檬酸钠(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)置于烧杯中,加入 60 mL 去离子水,在常温条件下利用磁力搅拌器持续混合 30 min。加入 2.40 g 尿素,并继续搅拌 30 min (此混合溶液记为溶液 1)。与此同时,将 1.0 g 硝酸铈(Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)和不同摩尔比的硝酸钐(Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)同时溶解于 20 mL 去离子水中,同样在室温下搅拌 30 min(此混合溶液记为溶液 2)。通过蠕动泵以 1 mL/min 的速度将溶液 2 滴入溶液 1 中,继续搅拌 30 min 直到溶液呈现出淡黄色。将此混合反应液快速转移至容量为 100 mL 的聚四氟乙烯水热反应釜内,并在 120 °C 水热反应 36 h 后自然冷却。待其自然冷却到室温后,用去离子水和乙醇各清洗

至少 3 次,并通过离心法分离并收集呈现淡黄色的沉淀物。沉淀物在 70 °C 干燥 12 h,最后转入马弗炉中保持 500 °C 煅烧 4 h 以得到目标产物 Sm 掺杂的 CeO<sub>2</sub>(SC)。

对加入不同摩尔比  $n(\text{Ce}):n(\text{Sm})=1.00:0.05$ 、 $1.00:0.10$ 、 $1.00:0.15$ 、 $1.00:0.20$ 、 $1.00:0.25$ 、 $1.00:0.30$  的产物分别记为 0.05-SC、0.10-SC、0.15-SC、0.20-SC、0.25-SC、0.30-SC。同时,以未加入 Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 前驱体反应的未掺杂 CeO<sub>2</sub> 产物作对比样品。

### 1.2 光催化降解双酚 A 性能测试

用 GHX-2 型光催化反应仪(光源功率为 300 W,  $\lambda > 420$  nm 滤光片)进行双酚 A(BPA)的光氧化降解实验,温度控制在 25 °C 左右。预处理实验中,将 100.0 mg 光催化剂与 100.0 mL 浓度为 20 mg/mL 的双酚 A 溶液加入反应容器内。为了达到吸附/解吸平衡状态,首先在无光照条件下搅拌反应溶液 1 h;开启光源,光催化降解反应过程开始进行,在此期间每隔 1 h 从反应体系中抽取 4.0 mL 反应液,并通过孔径大小为 0.22  $\mu\text{m}$  的双层纤维过滤器进行过滤处理,从而实现双酚 A 溶液与光催化材料的有效分离。通过高效液相色谱(HPLC)技术,在波长 277 nm 条件下对双酚 A 溶液的降解浓度和降解产物进行了测定。此过程中,所使用的设备配置包括 JASCO UVIDEC-100-VI 型光学检测器与 Agilent XDB-C18 型号色谱柱(规格为 4.6 mm $\times$ 150.0 mm),同时柱温设定为 25 °C。测试采用乙腈和水按照 1:1 的体积比配制而成的混合溶剂作为洗脱液,并控制流动相流速稳定在 1 mL/min。

### 1.3 活性物质捕捉实验

为了探究光催化降解过程中产生活性物质的实际作用,本实验选用过硫酸钾(KPS)作为电子(e<sup>-</sup>)的猝灭剂,乙二胺四乙酸二钠(EDTA)为空穴(h<sup>+</sup>)的猝灭剂,叔丁醇(TBA)用以猝灭羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),1,4-苯醌(BQ)则被选为超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )的猝灭剂,并在相同实验条件下进行不加猝灭剂的对比实验。将加入不同猝灭剂(1 mmol)的光催化剂分散在 BPA 溶液(100.0 mL, 20 mg/mL)中。后续过程与 1.2 实验部分中描述的双酚 A 光降解实验相同。

### 1.4 仪器表征

采用 HITACHI 生产的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM),设置加速工作电压为 5 kV,观察材料表面形貌结构,颗粒尺寸大小等信息。在美国麦克仪器公司生产的 ASAP-2460 全自动比表面积与孔隙分析仪上获得氮气的吸脱附曲线。在 Bruker-AXS

生产的 D8 Advance 粉末 X 射线衍射仪(XRD)上测量样品的物相结构信息, 以  $\text{Cu K}\alpha$  线作为辐射源( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ), 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描步长  $0.20^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ , 扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用日本岛津仪器公司 KRATOS AXIS-NOVA 型号的 X 射线光电子能谱(XPS)测定元素的化合价态。采用日本 Shimadzu 公司生产的 Cary 5000 紫外-可见光谱仪(UV-Vis)上测定样品的波长和材料漫反射之间关系的方法。将测试得到的漫反射数据通过 Kubelka-Munk 函数关系转换为波长与能量之间的关系及能带带隙。在 290 nm 激发波长下, 采用荧光分光光度计(Hitachi F-4500)测定光致发光光谱(PL), 以探明光生电子和空穴( $e^-$  和  $h^+$ )的重组效率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌与物相结构表征

图 1 为制备产物的形貌及尺寸。由图 1a 可见, 未掺杂的  $\text{CeO}_2$  由长度约为  $5 \mu\text{m}$  的纳米棒组成, 纳米棒一端相连, 另一端分叉, 以形成类似扫帚的层级结构形貌。图 1b~图 1g 为不同掺杂比时的  $\text{Sm-CeO}_2$ , 掺杂后的材料依然呈现出扫帚状形貌, 但纳米棒的表面光滑度、平均直径以及长度显示出轻微的变化。随着 Sm 离子掺杂量的不断增加, 纳米棒表面变得略微粗糙, 同时纳米棒的长度也相应增加。此外, 在钐掺杂量较大时,  $\text{CeO}_2$  的纳米棒上呈现纳米颗粒松散堆积的形态。

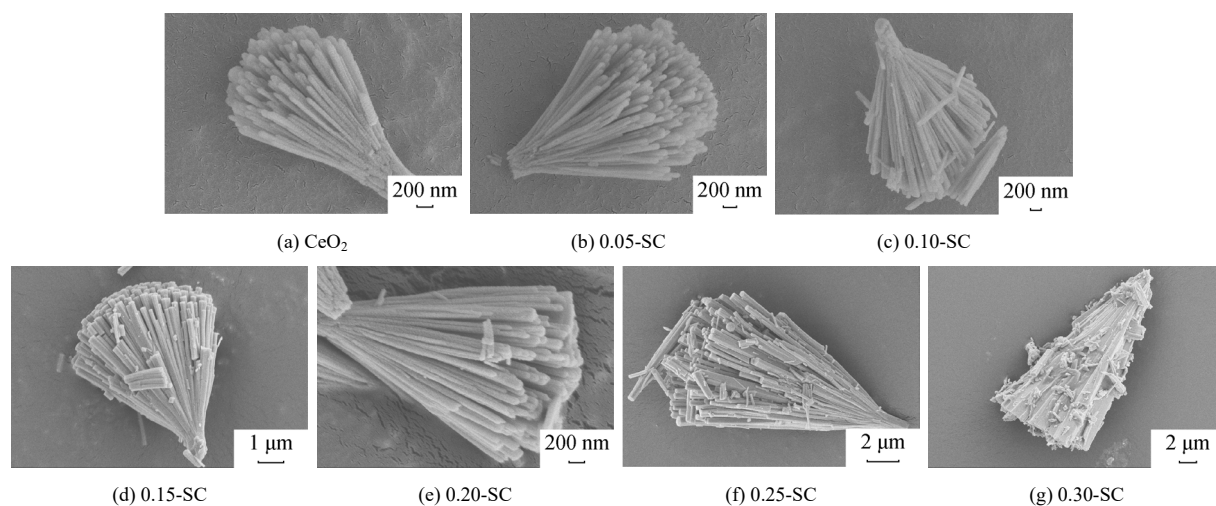


图 1 未掺杂  $\text{CeO}_2$  与不同掺杂比  $\text{Sm-CeO}_2$  的 FE-SEM 照片  
Fig. 1 FE-SEM images with different doping ratios of pure  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Sm-CeO}_2$

通常, 比表面积(BET)对于光催化反应活性具有显著的影响。因此, 本工作采用 BET 测试来预估  $\text{CeO}_2$  掺杂前后的性能变化趋势。如图 2 所示, 无论是未掺杂的  $\text{CeO}_2$  还是 0.15-SC 样品都显示出 IV 型等温线, 并伴有明显的  $\text{H}_3$  型滞后环, 这表明在热处理过程中可能形成了孔隙结构。根据图 2 中的插图可以发现, 未经掺杂处理的  $\text{CeO}_2$  比表面积为  $26.3 \text{ m}^2/\text{g}$ , 0.15-SC 样品的比表面积则达到了  $44.1 \text{ m}^2/\text{g}$ , 显示了掺杂后样品的比表面积有所增加。这种比表面积的增长的趋势通常意味着催化剂能够提供更多的活性位点, 从而有利于增强对 BPA 污染物的降解效率。

利用 X 射线衍射仪(XRD)分析了掺杂不同钐离子浓度二氧化铈样品的晶相结构和物相纯度。如图 3 所示, 观察到的所有衍射峰均可归属于立方晶系萤石型结构的  $\text{CeO}_2$ (空间群:  $Fm\bar{3}m$  (225)), 这与

标准参考卡片 JCPDS 34-0394 中的数据相匹配<sup>[16]</sup>。此外, 所有测试样本均展现出较为尖锐的衍射峰, 表明其具有较高的结晶度, 并且没有检测到任何杂质峰, 这意味着掺杂过程并没有影响到最终产物的晶体纯度。这说明钐离子被引入到晶格内部, 部分取代了二氧化铈中的铈离子, 仍然保持了氧化铈的立方萤石结构, 而没有形成与  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  相关的复合材料。主要特征衍射峰在  $28.5^\circ$ 、 $33.0^\circ$ 、 $47.4^\circ$  和  $56.3^\circ$ 附近的相对强度无明显变化, 分别对应于 (111), (200), (220)和(311)晶面的衍射峰, 说明不存在择优取向的晶体生长过程。

在二氧化铈的立方萤石结构中, 每 1 个铈(Ce)原子都排列在面心立方中, 周围有 8 个氧(O)原子围绕。同时, 氧原子占据了所有的四面体顶点位置, 每个氧原子周围由 4 个铈原子包围。在二氧化铈的  $\text{MO}_8$  晶体结构中, 离子取代过程主要发生在顶点或

边缘位置的铈原子上, 而不会影响到位于四面体中心的铈原子。因此, 当+3 价或+2 价的钐离子进入晶格后将部分取代+4 价的铈离子, 同时为保持电离平衡, 体相内会陆续出现更多的氧空位。因此, 随着钐离子含量的增加, 氧空位的浓度必然随之增加, 且二氧化铈的晶格会发生一定程度的膨胀, 原因主要可能归因于+3 价钐离子( $\text{Sm}^{3+}$ )的半径(1.11 Å)略大于+4 价铈离子( $\text{Ce}^{4+}$ )的半径(0.97 Å)。

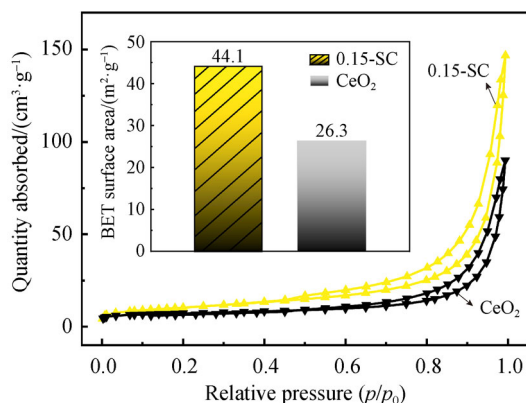


图 2  $\text{CeO}_2$  和 0.15-SC 样品的氮气吸附-解吸等温线; 插图 为比表面积值

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherm and specific surface area (inset) of  $\text{CeO}_2$  and 0.15-SC samples

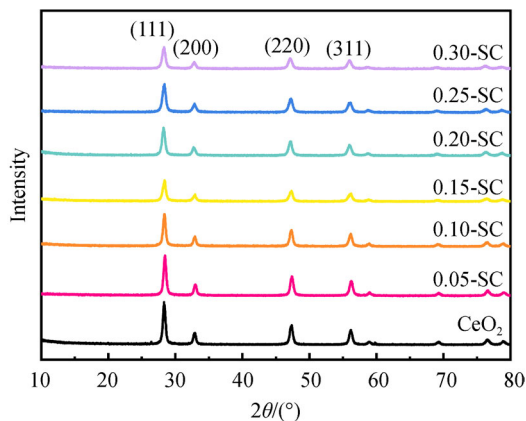


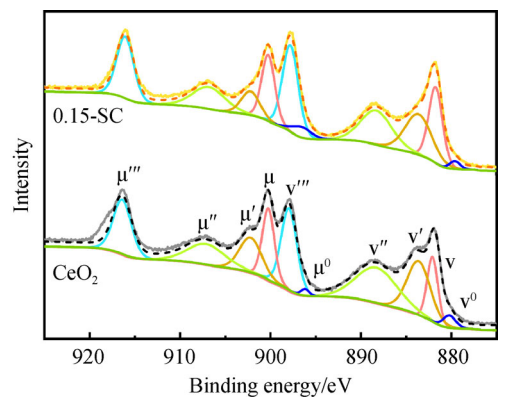
图 3 未掺杂  $\text{CeO}_2$  与不同离子掺杂比  $\text{Sm-CeO}_2$  的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of pure  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Sm-CeO}_2$  with different ion doping ratios

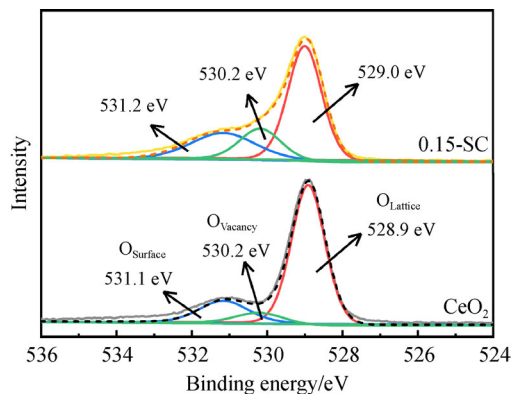
## 2.2 元素组成分析

图 4 为采用 X 射线光电子能谱(XPS)技术探讨的  $\text{CeO}_2$  掺杂前后样品表面的化学组成及其化学相互作用特性。经过去卷积处理后, 观察到  $\text{Ce } 3d$  电子层可以被划分为 2 组主要峰群(分别标记为  $\mu$  和  $\nu$ )。基于已有文献报道<sup>[12, 16]</sup>, 这 3 组峰( $\mu, \nu$ )、( $\mu'', \nu''$ )和( $\mu''', \nu'''$ )能够与  $\text{Ce}^{4+}$  价态下的  $\text{Ce } 3d_{5/2}$  和  $\text{Ce } 3d_{3/2}$  轨道相关联; 而另外 2 组双态峰( $\mu^0, \nu^0$ )和( $\mu', \nu'$ ),

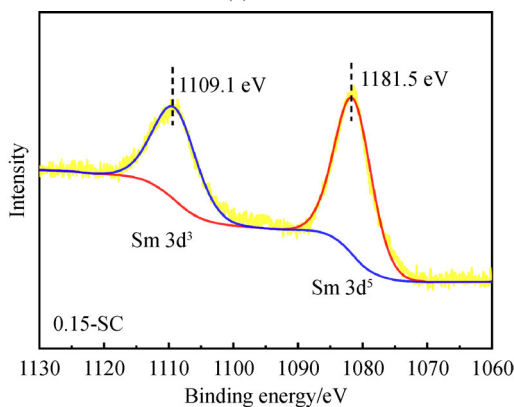
则被认为对应于  $\text{Ce}^{3+}$  的  $\text{Ce } 3d_{5/2}$  和  $\text{Ce } 3d_{3/2}$  能级(见图 4a)。值得注意的是, 在  $\text{Sm}$  离子引入之后, 上述各峰的结合能位置相对于纯的  $\text{CeO}_2$  发生了显著偏移, 这种变化可归结于  $\text{Sm}$  离子在  $\text{CeO}_2$  晶格中形成新的化学键结构。



(a)  $\text{Ce } 3d$



(b)  $\text{O } 1s$



(c)  $\text{Sm } 3d$

图 4 0.15-SC 样品的 XPS 的高分辨谱

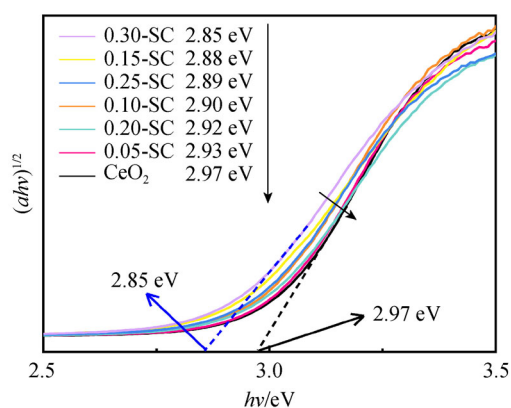
Fig. 4 High-resolution and separated peak curves of the XPS spectra on 0.15-SC sample

此外, 通过进一步分析还发现氧存在 3 种不同类型的状态: 晶格氧( $\text{O}_{\text{lat}}$ )、氧空位( $\text{O}_{\text{v}}$ )以及活性表面氧( $\text{O}_{\text{sur}}$ ), 它们在 XPS 谱中均有明显体现(见图 4b)。尽管这些氧形式的结合能在  $\text{Sm}$  掺杂后大都

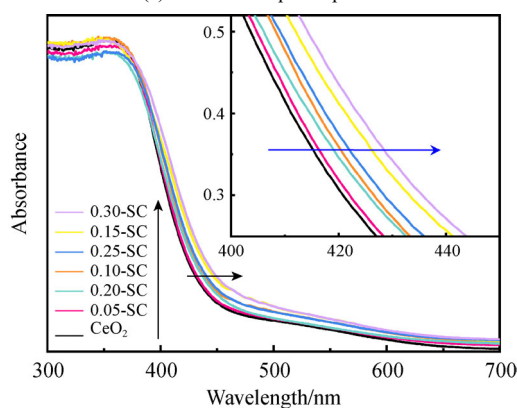
向较高结合能方向移动, 但该过程对于  $O_{lat}$ 、 $O_V$  以及  $O_{sur}$  的具体影响却呈现出差异性。特别是针对位于约 530.2 eV 处的 O 1s 电子能级进行详细去卷积计算后发现, 相较于未经改性的  $CeO_2$  材料, Sm 掺杂样品中的氧空位浓度从 7.8% 增加到了 18.5%, 这一结果有力地支持了后续实验中关于 Sm 掺杂  $CeO_2$  具有增强光催化性能预期的观点。

### 2.3 光谱学测试分析

运用紫外-可见光谱(UV-Vis)表征来确定材料的光谱吸收范围及禁带宽度信息。图 5a 表明  $CeO_2$  在紫外区域具有很强的吸收性能, 在 300~370 nm 有一个强烈的吸收带, 这归结于电荷从  $O^{2-}$  中的 O 2p 轨道上转移到  $Ce^{4+}$  中的 Ce 4f 轨道。作为半导体材料, 带隙值可以通过公式  $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)$  来计算, 其中  $\nu$  表示总的光子能,  $\alpha$  表示吸收率,  $A$  是常数<sup>[17]</sup>。如图 5b 所示, 通过 K-M 转换计算得到不同掺杂浓度样品的能带间隙值分别为 2.93、2.90、2.88、2.92、2.89、2.85 eV, 它们都比未掺杂  $CeO_2$  (2.97 eV) 的带



(a) UV-Vis absorption spectra



(b) Band gap values

图 5 未掺杂  $CeO_2$  与不同掺杂比 Sm- $CeO_2$  的紫外可见吸收光谱和能带间隙值

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra and calculated band gap values of pure  $CeO_2$  and Sm- $CeO_2$  with different doping ratios

隙值小。导致带隙减小的因素归结为 2 点: 一是纳米尺寸的  $CeO_2$  组成晶粒可诱导量子限域效应, 该效应会导致光谱的红移; 二是颗粒尺寸的减小又会增加  $CeO_2$  边缘上的  $Ce^{3+}$  含量, 随着  $Ce^{3+}$  含量降低, 紫外可见光谱图也会出现红移现象<sup>[18]</sup>。其他研究表明, 带隙值越小意味着光催化性能越好, 该结论确实与性能测试结果相吻合, 即当最佳掺杂比为时光催化去除双酚 A 性能最好。

光致发光光谱(PL)用来探索电子和空穴( $e^-$ 和 $h^+$ )的分离和重组效率。如图 6 所示, 样品的 PL 特征峰值出现在 424 nm 处, 该特征峰主要来源于表面缺陷——在  $CeO_2$  材料中最常见的表面缺陷为氧空位——这类缺陷通常出现在 O 2p 价带与 Ce 4f 导带之间的区域。掺杂后 Sm- $CeO_2$  样品显示具有相同峰数的 PL 光谱。此外, 纯相  $CeO_2$  显示出最强的特征峰强度, 与其他 Sm- $CeO_2$  样品相比, 掺杂摩尔比为 1.00:0.15 时显示出最低的峰强, 意味着该比例下 Sm- $CeO_2$  样品在促进光生空穴和电子对的分离以及光催化性能方面效果最好。

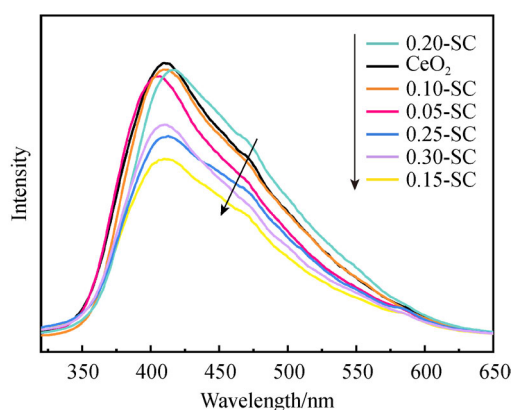


图 6 未掺杂  $CeO_2$  与不同掺杂比 Sm- $CeO_2$  的光致发光光谱  
Fig. 6 Photoluminescence spectra of pure  $CeO_2$  and Sm- $CeO_2$  with different ion doping ratios

### 2.4 光催化去除双酚 A 污染物活性实验

通过测定双酚 A (BPA) 光催化分解过程中浓度的变化速率, 以评价合成产物的光催化氧化活性。双酚 A 作为一种受到严格管控的环境污染物, 能够对人体内分泌系统产生干扰作用。图 7a 可见的是不同样品对 BPA 降解效率随时间的变化历程, 可见不同 Sm 离子掺杂浓度后对  $CeO_2$  光催化活性均有增强。由表 1 可知, 未掺杂  $CeO_2$  的降解率为 28.31%, 当掺杂浓度较低(摩尔比<1.00:0.20)时, 制备的样品与纯  $CeO_2$  样品的光催化分解效率近似。当掺杂比提升为 1.00:0.15 时, 降解速率达到最大值 99.83%, 是纯  $CeO_2$  (28.31%) 样品的 3.52 倍左右。同

时如图 7b 动力学方程拟合结果表明,  $-\ln(C_t/C_0)$  与光催化反应时间之间的线性关系符合一级动力学模型, 其中  $C_0$  代表双酚 A 初始浓度,  $C_t$  则是指在特定反应时刻测得的浓度值。基于速率常数  $K$  的

分析, 表明 BPA 的降解过程很好地遵循了朗缪尔 (Langmuir) 方程。具体数值可见, 当掺杂比为 1.00:0.15 时降解速率常数最高为  $0.4413\text{ h}^{-1}$ , 是未掺杂  $\text{CeO}_2$  ( $0.0524\text{ h}^{-1}$ ) 的 8.42 倍。

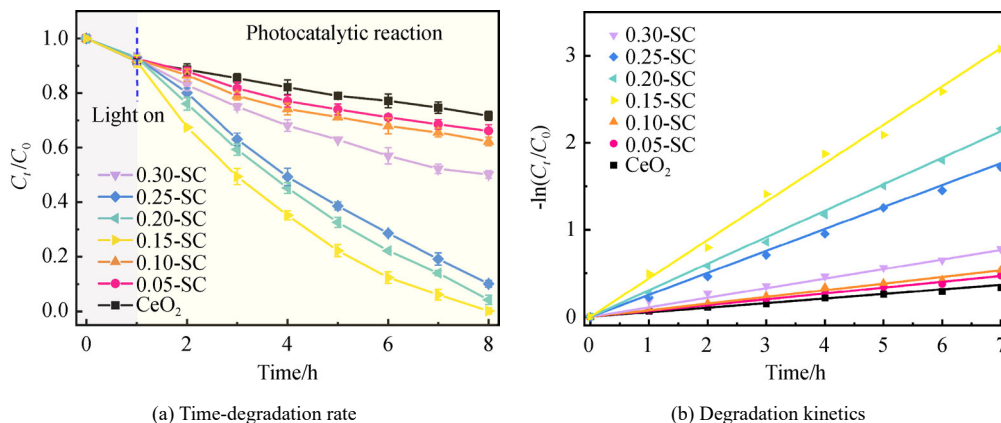


图 7 不同样品对环境污染物质双酚 A 时间-降解速率曲线与双酚 A 降解动力学

Fig. 7 Time-degradation rate diagrams of BPA environmental pollutant on different samples and degradation kinetics diagram of BPA pollutant

表 1 未掺杂  $\text{CeO}_2$  与不同掺杂比样品的双酚 A 降解速率和降解动力学速率常数

Table 1 Degradation rate and kinetic rate constants of bisphenol A on pure  $\text{CeO}_2$  and different ratios of Sm ions doped samples

| Doping ratio                    | 1.00:0  | 1.00:0.05 | 1.00:0.10 | 1.00:0.15 | 1.00:0.20 | 1.00:0.25 | 1.00:0.30 |
|---------------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Degradation efficiency          | 28.31   | 33.87     | 37.81     | 99.83     | 49.89     | 95.76     | 89.89     |
| Rate constant $K/\text{h}^{-1}$ | 0.052 4 | 0.066 9   | 0.076 1   | 0.441 3   | 0.109 9   | 0.304 5   | 0.252 2   |

此外, 为了更深入地探讨双酚 A 在光催化条件下的降解机制, 采用了高效液相色谱技术(HPLC)来监测 0.15-SC 样品于不同时间点的降解产物变化情况。测试结果显示, 在 7.7 min 处出现的峰对应于双酚 A, 随着实验进程的进行, 该峰的强度呈现递减趋势, 表明 BPA 正在逐步被分解(见图 8)。在经过 2 h 光照处理后, 在保留时间为 4.0 min 的位置观察到了一个新的信号, 其特征与对羟基苯乙酮高度匹配, 且其相对强度经历了先升后降的过程, 成为此降解路径中一个关键的过渡态物质。同时, 于 5.1 min 时检测到的一个较弱信号, 代表了苯酚的存在, 其浓度随时间推移同样经历了从增到减的变化过程。综上所述, HPLC 的结果揭示了对羟基苯乙酮和苯酚作为 BPA 降解过程中重要的中间体, 并推测它们最终会被进一步氧化为无害的二氧化碳和水分子。

## 2.5 光催化性能提升机理

为了明确 0.15-SC 样品在双酚 A 降解过程中所涉及的活性组分, 以便更深入地探究光催化机制及其反应途径, 在光降解实验中采用了多种猝灭剂来分析不同类型的活性物质作用。通过添加 KPS 作

为电子的猝灭剂、EDTA 用以捕捉光生空穴、TBA 用于捕获羟基自由基, 以及 BQ 用来猝灭超氧自由基。此外, 还设置了未使用任何猝灭剂的对照组实验, 在相同条件下进行对比分析。图 9a 是分别加入 KPS、BQ、EDTA、TBA 后在光照下光催化分解双酚 A(BPA)的活性对比图。从图 9a 可以很明显的看出, 当加入 TBA 时, Sm- $\text{CeO}_2$  光催化剂对 BPA 的降解率(15.68%)明显降低, 表明在光催化过程中羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )起到很大的作用。此外, 当加入 EDTA 后, BPA 的降解率(17.32%)同样显著下降, 表明空穴( $h^+$ )在 BPA 的分解过程也起着至关重要的作用。然而, 当加入 BQ 或 KPS 时, 双酚 A 的光催化降解活性变化很小, 表明超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )和电子( $e^-$ )对其影响较弱。综上, 通过实施反应过程中活性组分的猝灭实验, 可以确定在 0.15-SC 光催化降解双酚 A 的过程中, 羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )与空穴( $h^+$ )扮演了关键角色。为了评估所制备材料的光催化性能稳定性, 进行了多轮循环光催化性能测试。如图 9b 所示, 经过 4 次重复试验后, 0.15-SC 样品依然表现出优异的光催化活性, 其分解效率稳定在 85.53%, 证明了该合成材料不仅结构稳固而且具有良好的可

重复使用特性。

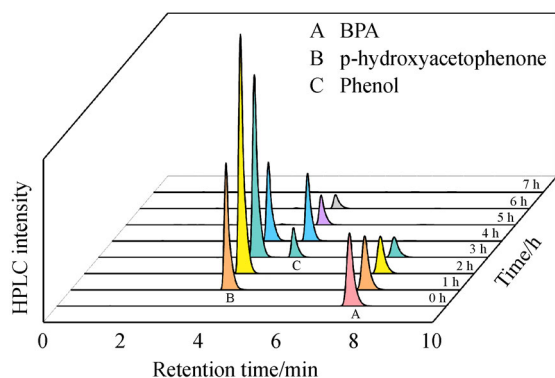
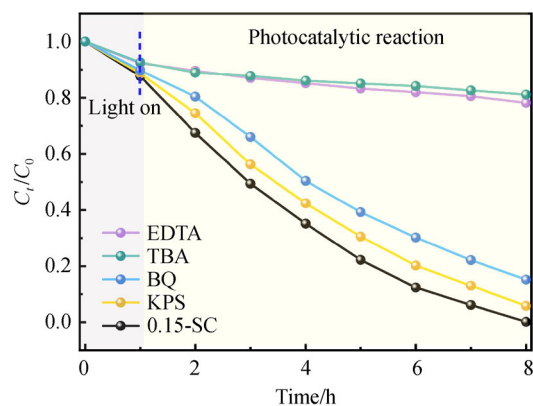


图 8 HPLC 测定 0.15-SC 样品对于光催化双酚 A 污染物的主要降解产物

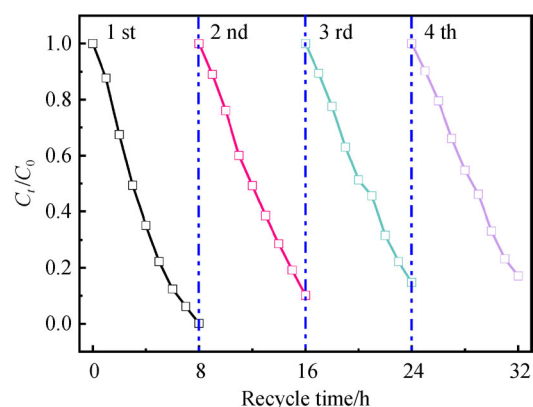
Fig. 8 HPLC determination of main degradation products of 0.15-SC sample for photocatalytic bisphenol A (BPA) pollutants

基于上述一系列的表征结果及光催化性能测试, 构建了钐离子掺杂二氧化铈的光催化反应机理模型(见图 10)。由于钐离子的存在, 部分表面暴露的 Ce 位点被 Sm 离子取代, 从而导致立方萤石结构的晶格内形成更多的氧空位以维持整体电荷平衡, 故会对其晶体特性产生一定的影响<sup>[8, 16]</sup>。因此, 在 Sm-CeO<sub>2</sub> 材料表面形成了较多的氧缺陷区域, 这些区域能够有效地捕捉带中的光激发电子, 并充当导带(CB)与价带(VB)间电子转移过程中的过渡态, 进而显著降低了光生载流子再复合的概率<sup>[10-11]</sup>, 该因素对于双酚 A 的光催化分解过程是非常重要的。其次, 羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )是一种高活性的反应基团, 也可以有效地捕获 VB 中的光生空穴, 可与 BPA 污染物分子发生强烈的相互作用, 从而促进光催化性

能的综合提升<sup>[12]</sup>。



(a) Active substance trapping



(b) Recycle test

图 9 0.15-SC 样品在加入不同活性物质捕获剂后对双酚 A 光催化降解活性的对比图及 0.15-SC 样品的重复性能测试结果

Fig. 9 Comparison results of photodegradation activity of BPA on 0.15-SC sample after adding different active substance trapping agents and repeatability test results of 0.15-SC sample

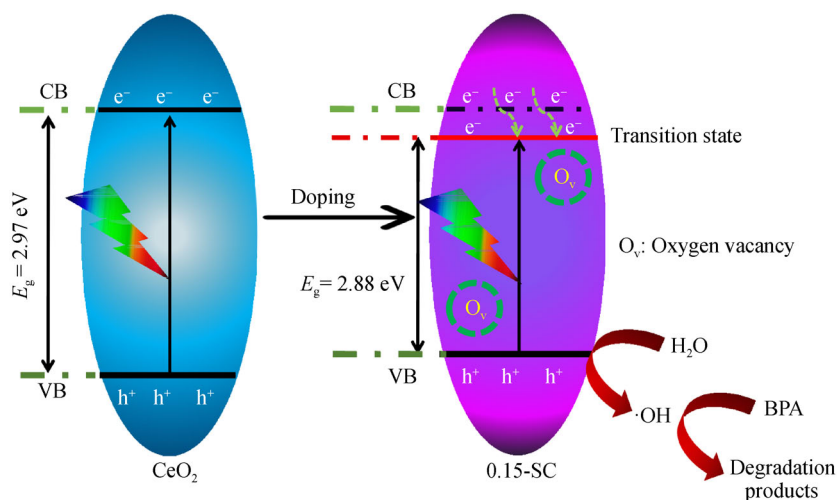


图 10 Sm 离子掺杂前后 CeO<sub>2</sub> 光催化降解 BPA 环境污染物的机理图

Fig. 10 Mechanism diagram of photocatalytic degradation of BPA environmental pollutants on CeO<sub>2</sub> before and after Sm ions doping

### 3 结论

采用无模板水热法成功制备了不同比例 Sm-CeO<sub>2</sub> 光催化剂。该合成方法简单高效、重现性好,可推广应用于其它稀土离子掺杂的无机金属氧化物材料的制备。通过系统表征测试,详细研究了不同 Sm 掺杂比对 CeO<sub>2</sub> 光催化去除环境污染物质 A 性能的影响,确定了原料 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的最佳掺杂比为 1.00:0.15。光催化降解 BPA 环境污染物质实验发现,掺杂后 CeO<sub>2</sub> 样品降解效率明显提升,最佳掺杂比时降解效率最高为 99.83%,比纯 CeO<sub>2</sub>(28.31%)提升了约 3.52 倍。且通过性能的循环性实验发现,性能最佳的 Sm-CeO<sub>2</sub> 样品经 4 次试验后仍有 89.53% 的分解效率,循环重复利用性良好。光催化活性的变化趋势主要归因于 Sm 掺杂后 CeO<sub>2</sub> 的氧空位浓度的增加以及掺杂能级可以有效地抑制光生电子-空穴对的再复合等优势。因此,离子掺杂改性后的 CeO<sub>2</sub> 是一种很有前途的光催化剂材料,作为环境催化材料和其他新型环保材料都有很强的利用价值,可为其他同类相关材料设计离子掺杂体系提供切实可行的指导思路。

#### 参考文献:

- [1] STRANDWITZ N C, STUCKY G D. Hollow microporous cerium oxide spheres templated by colloidal silica[J]. *Chem Mater*, 2009, 21(19): 4577–4582.
- [2] TYRSTED C, JENSEN K M Ø, BØJESEN E D, et al. Understanding the formation and evolution of ceria nanoparticles under hydrothermal conditions[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, 51(36): 9030–9033.
- [3] WANG Z M, YU R B. Hollow micro/nanostructured ceria-based materials: Synthetic strategies and versatile applications[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(38): e1800592.
- [4] 余良浪,王永靖,邹菁,等. 光/电催化降解室内空气甲醛的最新研究进展[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(5): 56–68.  
YU L L, WANG Y J, ZOU J, et al. *Liaocheng Univ (Nat Sci Ed)*, 2023, 36(5): 56–68.
- [5] SPEZZATI G, BENAVIDEZ A D, DELARIVA A T, et al. CO oxidation by Pd supported on CeO<sub>2</sub>(100) and CeO<sub>2</sub>(111) facets[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 243: 36–46.
- [6] YUE X C, MA N L, SONNE C, et al. Mitigation of indoor air pollution: A review of recent advances in adsorption materials and catalytic oxidation[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 405: 124138.
- [7] 杨慧. 可见光响应CeO<sub>2</sub>基光催化剂的构筑及光催化性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2023.  
YANG H. Construction and photocatalytic performance of CeO<sub>2</sub> based photocatalyst with visible light response[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2023.
- [8] XU B, ZHANG Q T, YUAN S S, et al. Synthesis and photocatalytic performance of yttrium-doped CeO<sub>2</sub> with a hollow sphere structure[J]. *Catal Today*, 2017, 281: 135–143.
- [9] LI P, ZHOU Y, ZHAO Z Y, et al. Hexahedron prism-anchored octahedral CeO<sub>2</sub>: Crystal facet-based homojunction promoting efficient solar fuel synthesis[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(30): 9547–9550.
- [10] WANG A Q, ZHENG Z K, WANG H, et al. 3D hierarchical H<sub>2</sub>-reduced Mn-doped CeO<sub>2</sub> microflowers assembled from nanotubes as a high-performance Fenton-like photocatalyst for tetracycline antibiotics degradation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 277: 119171.
- [11] YANG H, JIA L, ZHANG Q T, et al. Efficient exciton dissociation on ceria chelated cerium-based MOF isogenous S-scheme photocatalyst for acetaldehyde purification[J]. *Small*, 2023, 20(13): 2308743.
- [12] XU B, YANG H, ZHANG Q T, et al. Design and Synthesis of Sm, Y, La and Nd-doped CeO<sub>2</sub> with a broom-like hierarchical structure: A photocatalyst with enhanced oxidation performance[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(9): 2638–2646.
- [13] XIA X W, LI J Q, CHEN C Y, et al. Optimal rare-earth (La, Y and Sm) doping conditions and enhanced mechanism for photocatalytic application of ceria nanorods[J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(19): 195708.
- [14] ABDELRAHEEM W H M, PATIL M K, NADAGOUDA M N, et al. Hydrothermal synthesis of photoactive nitrogen- and boron- codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the treatment of bisphenol A in wastewater: Synthesis, photocatalytic activity, degradation byproducts and reaction pathways[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 241: 598–611.
- [15] HAO J, ZHAN W W, SUN L M, et al. Combining N, S-codoped C and CeO<sub>2</sub>: A unique hinge-like structure for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Inorg Chem*, 2020, 59(1): 937–942.
- [16] YANG H, XU B, ZHANG Q T, et al. Boosting visible-light-driven photocatalytic performance of waxberry-like CeO<sub>2</sub> by samarium doping and silver QDs anchoring[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, 286: 119845.
- [17] SINGHANIA A. High surface area M (M = La, Pr, Nd, and Pm)-doped ceria nanoparticles: Synthesis, characterization, and activity comparison for CO oxidation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(46): 13594–13601.
- [18] TIAN N, HUANG H W, LIU C Y, et al. *In situ* co-pyrolysis fabrication of CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> n-n type heterojunction for synchronously promoting photo-induced oxidation and reduction properties[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(33): 17120–17129.

## Synthesis of Sm-doped Ceria Photocatalyst and Its Purification Mechanism of Bisphenol A Pollutant

WANG Yifan, QIAN Wenxuan, XU Dong, HOU Jianhua, YANG Hui

(College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, Jiangsu, China)

### Extended Abstract

**Introduction** Ceria ( $\text{CeO}_2$ ) is an important rare earth metal oxide abundant in nature. Due to the easy conversion of the oxidation valence between cerium ions,  $\text{CeO}_2$  has a high oxygen storage capacity. The band gap value of ceria is similar to that of other traditional semiconductor photocatalyst of  $\text{TiO}_2$ , so it has the potential to be a suitable and efficient photocatalyst. Specifically, ion doping can introduce new energy levels into the band structure of ceria, reduce its band gap width, and enable more visible light to be absorbed, thereby ultimately improving the photocatalytic efficiency. Secondly, when other cations enter the  $\text{CeO}_2$  lattice, they form oxygen vacancies (oxygen defects) under structural deformation and charge compensation mechanisms. The oxygen vacancy formed in this process can act as an effective trapping point for photogenerated electrons, effectively reduce the recombination rate of electrons and holes, and significantly improve the photocatalytic efficiency of the material. In addition, ion doping can also change the electronic structure of cerium oxide, making it have better conductivity and charge transport performance, which is conducive to the separation and transport of photogenic carriers. Generally speaking, it is very difficult to introduce ions into the  $\text{CeO}_2$  lattice. The author focuses on designing the synthesis system of  $\text{CeO}_2$  photocatalyst doped with Sm ions and systematically studying and summarizing the reaction ratio relationship of raw materials, so as to elucidate the influence of ion doping on photocatalytic performance from the perspective of photocatalytic mechanism.

**Methods** Firstly, 5.88 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and 60 mL deionized water were stirred magnetically together at room temperature for 30 min. Then, 2.40 g urea was added and mixed for 30 min continually (solution 1). At the same time, 1.00 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and different molar ratios of  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were dissolved in 20 mL deionized water and stirred for 30 min, respectively (solution 2). Next, solution 2 was added into solution 1 and continue to stir for 30 min until the solution shows a light-yellow color. Then, the mixed reaction liquid was transferred to a 100 mL hydrothermal reactor, and cooled naturally after the hydrothermal reaction at  $120^\circ\text{C}$  for 36 h. After used deionized water and ethanol to clean at least three times, and finally dried for 12 h at  $70^\circ\text{C}$  and calcined at  $500^\circ\text{C}$  for 4 h to obtain the target product. At the same time,  $\text{CeO}_2$  product without adding  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  precursor were used as a comparison sample.

**Results and discussion** The influence of different doping concentrations on the photocatalytic performance of ceria was studied in detail, and the optimal doping ratio of Ce and Sm was determined to be 1.00:0.15 (0.15-SC). SEM images indicated that Sm-doped material still maintained a broom-like morphology, but the surface smoothness, average diameter and length of the nanorods showed slight changes. From XRD analysis, all the samples exhibited sharp diffraction peaks, indicating high crystallinity, and no impurity peaks are detected, meaning that the doping process does not affect the crystal purity of the final product. UV-Vis absorption spectrum shows that the bandgap value ( $E_g$ ) of these Sm-doped samples is significantly reduced compared to that of pure  $\text{CeO}_2$ , and the  $E_g$  of the 0.15-SC sample is the smallest at only 2.88 eV. The factors that lead to the reduction of the band gap can be attributed to two points: First, the nanoscale  $\text{CeO}_2$  composed grains can induce the quantum limiting effect, which leads to the spectral redshift; Second, the decrease of particle size will increase the  $\text{Ce}^{3+}$  content at the edge of  $\text{CeO}_2$ . With the decrease of  $\text{Ce}^{3+}$  content, the UV-Vis spectra will also show a redshift phenomenon.

Compared with other Sm- $\text{CeO}_2$  samples, pure phase  $\text{CeO}_2$  showed the strongest characteristic peak strength and the lowest peak strength when the doping ratio was 1.00:0.15, indicating that Sm- $\text{CeO}_2$  samples had the best effect on promoting the separation of photogenerated holes and electron pairs and photocatalytic performance at this ratio. The environmental pollutant bisphenol A (BPA) was used as a photocatalytic degradation model, and it was found that the efficiency of all the Sm-doped  $\text{CeO}_2$  samples was improved, and the degradation efficiency of the 0.15-SC sample was the highest, reaching 99.83%, which was 3.52-times superior than that of the pure  $\text{CeO}_2$  (28.31%). The capture experiment of the active substances can be judged that both hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ) and holes ( $\text{h}^+$ ) played very important roles in the photocatalytic degradation of BPA on the 0.15-SC sample. And after four performance cycling experiments, the degradation rate of the 0.15-SC sample was still maintained 89.53%, indicating that it has good recyclability.

**Conclusions** In summary, Sm-doped ceria material exhibits high photocatalytic purification activity for environmental pollutants, fully proving that ion's doping can act as an effective method to efficiently improve photocatalytic performance, and can further provide effective ideas for designing ion-doping systems for similar metal oxide materials in the future.

**Keywords** ceria; ion's doping; photocatalytic degradation; bisphenol A