

纳米二氧化铈的制备及其在光催化领域研究进展

付东磊¹, 赵小杨¹, 娄立宇², 杨启山^{1*}, 姜道宽¹

- (1. 内蒙古科技大学 化学化工学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古稀土功能材料创新中心有限责任公司, 内蒙古 包头 014060)

摘要:综述了近年来纳米 CeO₂ 常规合成方法基础上改进的制备方法, 重点介绍了近年来纳米 CeO₂ 在光催化领域的最新研究进展, 认为采用控制形貌掺杂改性等方法, 可有效提高纳米 CeO₂ 光催化的高效性和稳定性。纳米 CeO₂ 作为光催化剂, 具有极好的光催化潜能, 并对其未来的发展进行了展望。有助于进一步揭示纳米 CeO₂ 研究中所面临的主要科学技术问题以及今后的改进措施。

关键词: 纳米 CeO₂; 制备方法; 光催化; 研究进展; 掺杂改性

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0277(2024)03-0123-12

CeO₂ 是一种立方萤石型晶体结构的稀土元素氧化物, Ce 原子的电子结构为 [Xe] 4f¹ 5d¹ 6s², 因此铈存在着+3 和+4 两种价态, 氧化铈中的 Ce⁴⁺ 可以通过氧空穴的生成或消除来实现三价和四价之间的可逆转换, 因此其具备优秀的氧化还原、氧传输、储氧放氧能力^[1], 且因 CeO₂ 价格低廉、高温稳定性好、优秀的氧化还原能力及储氧功能而被广泛应用于催化剂、氧传感器、紫外线阻挡材料、发光材料、生物医学和固体氧化物燃料电池等领域^[2-5]。CeO₂ 可以作为载体与其他活性金属结合的特性^[6], 使得 CeO₂ 在光催化领域的应用受到越来越广泛的关注^[7]。近年来, 纳米 CeO₂ 一直是研究热点, 而 CeO₂ 常规的制备方法已经不能满足实验室的精细研究

和工业上的大规模生产, 因此一些专家学者研究出一些改进的制备方法。

本课题组多年来专注于稀土化合物的制备研究, 且取得了一定的成果^[8-11]。以此为基础, 综述了近年来纳米 CeO₂ 常规合成方法基础上改进的制备方法, 及其在光催化领域的研究进展, 并对未来的发展趋势进行了展望。

1 纳米二氧化铈的制备

纳米二氧化铈的常规制备方法通常以液相法为主, 如水热合成法、沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法等^[12-14]。

1.1 水热合成法

水热法是在密闭反应器中, 通过添加不同的表

收稿日期: 2022-08-10

基金项目: 内蒙古自然科学基金项目(2016ZD05)

作者简介: 付东磊(1995-), 男, 内蒙古赤峰人, 硕士研究生, 主要从事稀土化合物制备工艺研究, E-mail: fudonglei1995@163.com

* 通信作者: 杨启山, 教授, E-mail: yqs63@sina.com

DOI: 10.3724/S1004-0277.202403014

面活性剂或修饰剂,利用相对高温、高压反应环境,使难溶或不溶的物质溶解后重结晶,进而合成无机材料的一种特殊方法^[15]。刘贵香^[16]采用无模板水热法以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铈源,以碳酸铵、CTAB、尿素为形貌控制剂,分别制备了具有高比表面积且性质稳定的多孔棒状、颗粒状、梭形和线形四种形貌的 CeO_2 颗粒。王宗俊^[17]采用微波辅助的水热法以尿素为均相沉淀剂、硝酸铈为铈源,在无任何添加剂的情况下制备了晶型完整、粒度均一、分散性好、颗粒尺寸为 $5 \mu\text{m}$ 的棒状 CeO_2 。邹云玲等^[18]采用蛋清蛋白辅助水热法以氯化铈和氢氧化钠为反应原料,新鲜蛋清为络合剂,制备出长度约为 200 nm 、直径为几十纳米、规则六方柱结构的 CeO_2 纳米棒;此外,在未加蛋清条件下所得 CeO_2 纳米粉体平均颗粒尺寸约为 $20 \text{ nm} \sim 30 \text{ nm}$ 。

1.2 沉淀法

沉淀法是将稀土离子溶液与沉淀剂在一定温度下发生反应,得到氢氧化物、草酸盐、碳酸盐等前驱体,再经热分解得到稀土纳米氧化物,该法操作简单、对仪器设备要求较低^[19]。Choudhary 等^[20]采用无模板和无表面活性剂的沉淀法以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液为铈源, KOH 溶液为沉淀剂,使用 10 mmol/L 、 20 mmol/L 和 50 mmol/L 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制备出平均尺寸分别为 860 nm 、 612 nm 和 505 nm 的 CeO_2 纳米盘。刘康强^[21]首次采用三乙醇胺均匀水解沉淀法以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和三乙醇胺 (TEA) 反应合成 Ce-TEA 配合物晶体作为前驱体,进一步水解制备出结晶度较高、平均粒径为 $5 \text{ nm} \sim 6 \text{ nm}$ 、分布狭窄、粒子近似球形、晶体粒子团聚程度低、单分散性好的 CeO_2 粒子。高天佐等^[22]采用共沉淀法以氯化铈溶液为铈源,氢氧化钠溶液为沉淀剂,制备出近球形、平均粒径为 290.1 nm 的 CeO_2 。以同样的氯化铈溶液为铈源,以不同的碳酸氢铵溶液为沉淀剂,制备出片状、平均粒径为 540.7 nm 的 CeO_2 。证实所用沉淀剂不同,形成的纳米 CeO_2 形貌和粒度完全不同。

1.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法 (Sol-gel) 是将金属有机物或金属醇盐等前驱体溶剂与水配成一定比例的混合溶液,并经水解、缩合反应在溶液中形成透明的溶胶,并在一定条件下凝胶化,再经干燥、热处理后获得纳米粉体材料^[23]。Wu 等^[24]采用改进的溶胶-凝胶法以硝酸铈和尿素为前驱体,硝酸铈为铈离子源,尿素为水解介质在多孔阳极氧化铝模板的纳米通道内成功制备出具有萤石结构、尺寸均匀、直径约 70 nm 的大规模 CeO_2 纳米线。王宗俊^[17]采用微波辅助的溶胶凝胶法以硝酸铈和柠檬酸为原料,以柠檬酸为络合剂制备出平均粒径约为 20 nm 、晶型完整、分散性好、呈标准球状的纳米 CeO_2 。与常规溶胶-凝胶法对比,微波辅助法制备具有明显优势,反应周期短、速度快、制备的凝胶体积膨胀大、网状结构明显、凝胶性能好;在相同热分解条件下微波辅助法制得的纳米 CeO_2 粒径更小,分散性更好,无明显团聚现象,粒径分布均一,结晶度好,形貌规整。Zhang 等^[25]首次采用溶胶-凝胶旋涂技术在植酸基转化膜上制备了 CeO_2 薄膜,以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,无水乙醇为分散剂,滴加火棉胶(乙醇与火棉胶的体积比为 $4:1$),得到均匀、保护性好、平均晶粒尺寸约为 37 nm 的 CeO_2 薄膜,并应用于改善 AZ91D 镁合金的耐蚀性能。溶胶-凝胶旋涂技术合成 CeO_2 的工艺流程如图 1 所示。

1.4 微乳液法

微乳液法又称反向胶束法,是指两种互不相溶的液体组成的宏观上均一而微观上不均匀的混合物,其中分散相以微液滴的形式存在,由分别包有兩種反应物的微乳液混合使微液滴发生碰撞反应生成沉淀^[26]。范方强等^[27]采用反相单微乳液法以烷基酚聚氧乙烯(10)醚(OP-10)作为表面活性剂,正丁醇为助表面活性剂,环己烷为油相组成微乳反应相,以单微乳型制备出颗粒尺寸可控、粒径约为 4 nm 、粒度分布窄、分散性好的 CeO_2 纳米粒子。朱文庆等^[28]采用微乳液-溶剂热法以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)/正丁醇/正辛烷/硝酸铈溶液形成

的反相微乳液体系为反应介质,并辅以溶剂热法合成了不需进行前驱体焙烧的 CeO_2 纳米粉体,平均粒径为 6 nm~7 nm,且随着反应温度的增加,纳米 CeO_2 颗粒的粒径逐渐增加。在油相与助表面活性剂质量比增大的过程中,纳米 CeO_2 颗粒的分散性更好,产物团聚减轻。研究证明了微乳液-溶剂热法具有微乳液法和溶剂热法的双优点,能合成出普通微乳液方法不易合成的物质。Lee 等^[29]采用氢氧化钠双乳液法以氢氧化钠作为沉淀剂,硝酸铈、煤油作为油相,Span-80 作为表面活性剂,异丙醇(IPA)作为助表面活性剂,以硝酸铈和氢氧化钠两种乳液反应制备了晶粒尺寸在 10 nm~20 nm、粒径分布窄、球形的纳米 CeO_2 粉体。

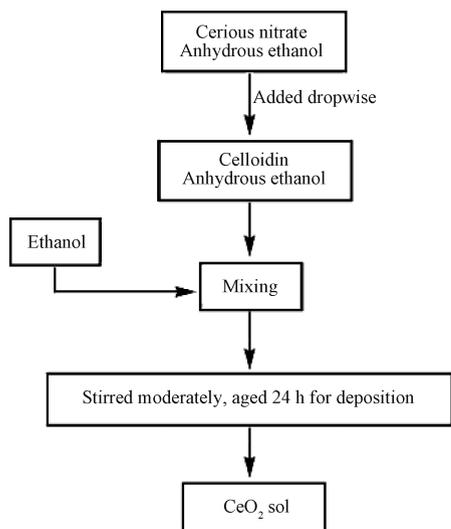


图1 CeO_2 合成工艺流程示意图^[25]

Fig. 1 Schematic flow chart of the synthesis of the CeO_2 sol^[25]

2 二氧化铈的光催化研究

光催化技术是一种利用半导体光催化剂实现光能与化学能之间转化的新兴能源利用技术,因其温和的反应条件和可直接利用太阳能作为光源来驱动反应等独特性能,成为一种理想的治理环境污染和生产洁净能源的技术^[30]。 CeO_2 是一种稀土氧化物半导体材料,具有很好的光催化性能,这使得 CeO_2 在能源和环境相关领域的巨大潜力而备受关

注,如分解制氢、降解有机污染物^[31]、CO 的选择性氧化等^[32]。

2.1 光催化降解有机污染物

Wu 等^[33]首次将经柠檬酸辅助合成的 CeO_2 纳米颗粒作为光催化剂应用于草甘膦的降解,证明了经柠檬酸修饰的 CeO_2 纳米颗粒有效提高了草甘膦(PMG)的降解效率。柠檬酸和 CeO_2 都没有可见光吸收,用 LMCT 法将柠檬酸直接激发到 CeO_2 -CB 上,制备的光催化剂中出现可见光吸收带,且柠檬酸能引发电子转移,加速 Ce^{3+} 作为电子供体的再生, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的氧化还原循环有助于提高催化活性。在可见光和紫外光下 PMG 的光降解过程中,空穴(h^+)和电子-空穴的抑制起主导作用, CeO_2 纳米粒子的富氧缺陷能捕获电子,抑制电子-空穴复合,生成的空穴(h^+)扩散到 CeO_2 纳米粒子表面,直接氧化 PMG,PMG 被光催化剂强烈吸附,因此,PMG 在光催化过程中降解速度非常快。在紫外光照射下连续三个循环后,在 2 h 内, CeO_2 纳米颗粒的添加量相对较低时,草甘膦仍能被去除,这表明柠檬酸修饰的 CeO_2 纳米颗粒拥有较稳定的光催化性能。柠檬酸辅助合成的 CeO_2 纳米粒子光催化降解 PMG 的机理如图 2 所示。

张光华等^[34]通过原位溶剂热生长法合成了二氧化铈-石墨(CeO_2 -GR)复合纳米材料,并应用于降解乙醛气体。通过 XRD 分析和拉曼光谱测试表明,该 CeO_2 -GR 纳米材料有更好的可见光吸收能力,且因为 CeO_2 和石墨之间强烈的相互作用,有利于光生载流子的分离,从而降低光生电子和空穴的复合率以提高其光催化能力。研究发现, CeO_2 -GR 将乙醛光催化降解生成的 CO_2 量比纯 CeO_2 纳米材料生成的 CO_2 量提高了 2.2 倍。

Remani 等^[35]采用沉淀法以氨溶液为沉淀剂,经 500 °C 高温灼烧,制备了超小尺寸的纯纳米氧化铈,被用于诺氟沙星(NOF)的降解,研究得出,在 0.05 g 催化剂上紫外光照射 30 min,50 mL 的 10 mg/L NOF 溶液的最大降解率为 98.9%。纳米 CeO_2 光催化降解诺氟沙星的机理如图 3 所示。

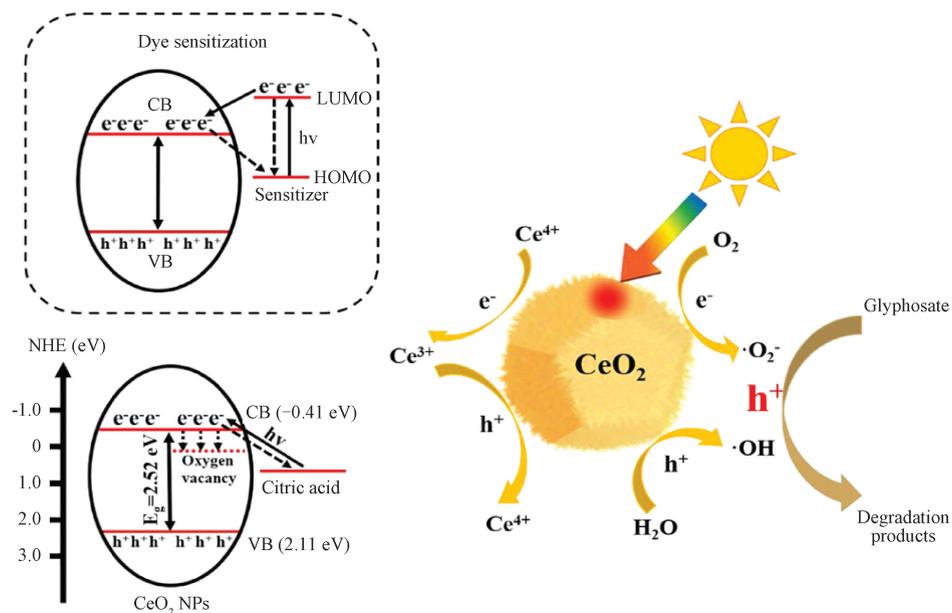


图 2 柠檬酸修饰的 CeO_2 纳米粒子光催化降解 PMG 的机理示意图^[33]

Fig. 2 Possible photocatalytic mechanism diagram for PMG degradation on citric acid-modified ultrasmall CeO_2 NPs^[33]

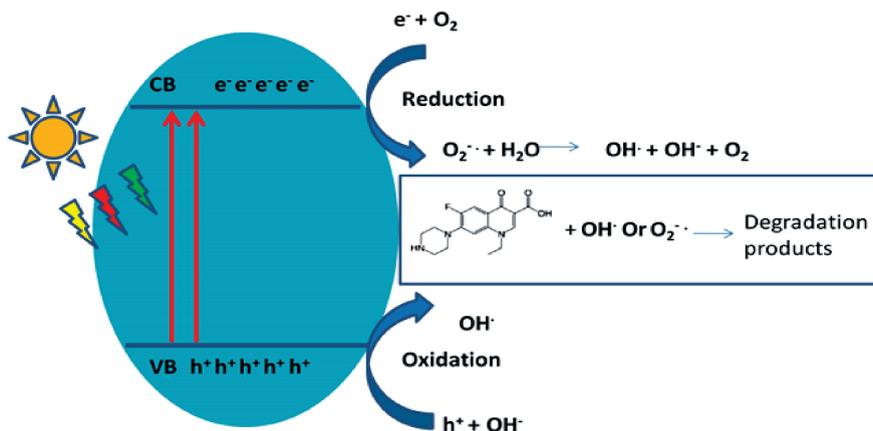


图 3 纳米氧化铈光催化降解诺氟沙星的可能机理^[35]

Fig. 3 Possible mechanism of photocatalytic degradation of norfloxacin by ceria nanoparticles^[35]

Gnanam 等^[36]首次采用甘氨酸辅助水热法合成了铈(Eu^{3+})掺杂的 CeO_2 纳米材料,被用作刚果红染料的光催化剂,利用方程($\eta = 1 - C/C_0 \times 100$, 式中 η 代表光降解效率, C_0 和 C 代表有机染料分子光降解前后)测定了 Eu 掺杂的 CeO_2 纳米粒子和纯 CeO_2 纳米粒子的光降解效率分别为 14% 和 67%, 证明了 Eu 掺杂后的 CeO_2 纳米粒子大幅度提升了

刚果红染料的降解效率。 Eu 掺杂的 CeO_2 纳米粒子具有高氧空位缺陷,使其具有良好的染料降解性能,且因为比表面积的提高,还可用于污水治理。Chahal 等^[37]通过溶胶-凝胶法制备了纯 CeO_2 和掺镧 CeO_2 纳米颗粒,通过对比光催化效果,掺杂 La 的 CeO_2 在紫外光下对孟加拉玫瑰红(RB)染料的降解率高达 86.7%,明显优于纯 CeO_2 。随着 La 掺

杂浓度的增加,通过 XPS 观测到 La^{3+} - Ce^{3+} 和 La^{3+} - Ce^{4+} 的引入增强了空位缺陷,结果表明,增加氧空位缺陷是提高孟加拉玫瑰(RB)染料光催化降解效率的关键因素。

Mousavi 等^[38]通过用树枝状大分子对纳米纤维固载 CeO_2 纳米粒子进行表面修饰,成功实现了对苯酚和偶氮红染料的光催化降解,而且实现了光催化剂的回收和多次重复使用。将纳米 CeO_2 固定在普鲁兰/聚乙烯醇/聚丙烯酸(Pul/PVA/PAA)共混物的静电纺丝纳米纤维垫上,用 3.0PAMAM 树状大分子对 CeO_2 表面进行修饰,在紫外光和可见光照明下研究其催化活性,并与在紫外光照射下的 TiO_2 纳米颗粒进行比较,研究结果表明,树状大分子涂层的 CeO_2 可以捕获芳烃分子并使其接近激发电子和氧化物种,这种固载化的 CeO_2 反应活性提高了 3 倍。通过对树枝状大分子涂层的纳米纤维固载 CeO_2 纳米粒子在五个循环中的光催化活性的对比,在紫外光照射下,偶氮红的降解率从第一个循环的 89%变为第五个循环的 85%,在可见光下,降解率从 35%变为 31%,实现了催化剂的回收利用。

冯雅楠^[39]采用水热/溶剂热制备出球形和线形的纳米 CeO_2 用于降解罗丹明 B,通过文章中建立的纳米吸附理论,研究发现对于球形/线形纳米 CeO_2 ,在暗吸附阶段,纳米 CeO_2 吸附罗丹明 B 的吸附率和吸附率常数随着纳米 CeO_2 直径的减小均逐渐增加;在光催化反应阶段,光催化降解率和催化速率常数都随着直径的减小而增大。研究结果表明,对于不同形貌的纳米 CeO_2 吸附率、吸附速率常数、光催化降解率和光催化降解速率常数都是球形大于线形。

Sancheti 等^[40]通过超声辅助制备的 NiO 负载 CeO_2 纳米颗粒在催化降解亮绿(BG)染料中具有更高的活性。在最佳超声辐照功率 60 W、反应时间 2.5 h 的条件下,加入 PEG-8000,制备的催化剂的最大比表面积为 $94.63 \text{ m}^2/\text{g}$,比常规合成的催化剂高出近 3 倍。当催化剂负载量为 0.2 g/L 时,亮绿(BG)染料脱色率最高可达 82%。说明用超声波辅

助的方法改进的 NiO 负载 CeO_2 催化剂对废水脱色有效。丁咏仪^[41]通过溶胶-凝胶法以 SiO_2 为载体制备了非晶态 CeO_2 - SiO_2 材料,并应用于光催化降解亚甲基蓝,研究结果表明,非晶态 CeO_2 - SiO_2 相比晶态试样具有更小的带隙能(2.75 eV)和更大的比表面积,光催化效率提高了 6.9%。Dao 等^[42]使用 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子组成的离子液体[BMIM]BF₄-IL 辅助制备的 Ag- CeO_2 纳米复合材料,用于金胺 O(AO)染料在可见光照射下的光降解。研究表明,与纯 CeO_2 纳米粒子和无[BMIM]BF₄-IL 辅助的 Ag- CeO_2 纳米复合物相比,IL 辅助制备的 Ag- CeO_2 纳米复合物是目前为止最有利于 AO 染料可见光降解的光催化剂。Ahmad 等^[43]以巴戟天植物提取物为原料绿色合成了 CeO_2 和 Ag/ CeO_2 纳米颗粒,用于光催化降解溴酚蓝,结果表明 CeO_2 表面的 Ag 离子诱导了电荷分离和自由基反应,Ag/ CeO_2 纳米颗粒的带隙明显减小,其光催化活性高达 94%,其中 CeO_2 纳米颗粒对溴酚蓝的降解率达到了 60%。

2.2 CO 选择性氧化

郭晓琳等^[44]通过合成不同 Mn 掺杂量的棒状 CeO_2 - MnO_2 复合氧化物载体并以浸渍法负载相同含量的 Cu,从而得到不同 Mn 含量的棒状 CuO/ CeO_2 - MnO_2 纳米催化剂。通过 TEM、BET、XRD 以及 in-situ DRIFTS 等表征,发现一系列 CuCeMn 催化剂呈明显短棒状,直径约 5 nm~10 nm,长度 30 nm~50 nm 不等,其中 CuCeMn-8 催化剂的比表面积较大,晶胞参数收缩程度最大,说明了 Mn 物种进入棒状 CeO_2 骨架形成固溶体,另外通过原位红外谱图发现,该催化剂在反应过程中低温环境生成较多的 Cu^+ -CO 物种,并于高温脱附。这些因素极大地提高了该催化剂在 CO 选择性催化氧化反应中的催化性能,研究结果表明,当 CuO/ CeO_2 - MnO_2 中 Ce:Mn=8:1、温度在 90 °C~120 °C 范围内时,CO 的转化率保持 99.0%以上。

李树娜等^[45]采用水热合成法,通过改变 Ce/Ni 物质的量比制得了一系列 $\text{CeO}_2(x)$ -NiO 纳米棒催化剂,研究了 Ce/Ni 物质的量比对 $\text{CeO}_2(x)$ -NiO 催

化剂形貌及富氢气氛下 CO 选择性氧化 (CO PROX) 反应性能的影响。研究表明,将 NiO 掺入 CeO_2 可提升 $\text{CeO}_2(x)$ -NiO 催化剂的氧化还原能力,在 170 °C ~ 220 °C 的反应条件下,镍含量较低的 $\text{CeO}_2(0.89)$ -NiO 纳米棒的 CO 转化率为 100%, CO_2 选择性为 52%。

陈豪等^[46]通过甘氨酸燃烧法制备了不同负载量的催化剂,研究了钴负载量和反应温度对其在富氢气氛中选择性催化氧化 CO 的反应性能。研究发现甘氨酸燃烧法制备的 Co/CeO₂ 中高分散的 Co₃O₄ 含量较高,Co 和 Ce 之间具有良好的协同作用,同时该制备方法所得催化剂具有疏松多孔结构,有利于催化剂表面活性中心与反应气体的接触。研究表明,当反应温度为 150 °C ~ 200 °C、钴金属氧化物负载量为 30% 时,催化剂对 CO 的催化转化率达到 99% 以上,当反应温度为 150 °C 时,催化剂对 CO 的催化氧化的选择性达到 100%。

池佳^[47]以管状 CeO₂ 作为载体,通过浸渍法制备了 CuO/CeO₂ 催化剂,研究了不同 Cu 负载含量和不同焙烧温度对富氢气氛中选择性氧化 CO 的影响。研究表明,将 CeO₂-T 和棒状二氧化铈 (CeO₂-R) 与商业的二氧化铈 (CeO₂-C) 进行对比,5% 的 Cu 载量在 600 °C 焙烧的催化剂 (5%-CuO/CeO₂-T-600) 表现出最佳的活性和很好的稳定性,同时也有很好的抗二氧化碳和抗水能力。

张果等^[48]以碳纳米管 (CNTs) 和 68% 浓 HNO₃ 处理的 CNTs 为载体,通过超声辅助的浸渍法制备负载型 CuO-CeO₂ 复合氧化物催化剂,用于富氢气中 CO 选择氧化。研究表明,经浓 HNO₃ 氧化处理后 CNTs 载体的表面含氧官能团—C—OH、—CO 和—COOH 相对含量明显较高,—COOH 相对含量提高了约 68%,并且表面缺陷增多,这有助于催化剂活性组分的沉积和分散;浓 HNO₃ 氧化处理 CNTs 负载 CuO-CeO₂ 催化剂上,CuO 物种具有好的分散性,晶粒尺寸较小,催化剂表现出强的低温氧化还原能力,且表面 CO 氧化活性位增多,对 CO 选择性氧化具有低温高活性,T₅₀ 低至 90 °C,反应温度

140 °C 以下具有较高选择性,且 CO 完全转化反应温度窗口拓宽至 30 °C。

龚磊等^[49]研究了 CuO/CeO₂-MnO_x 催化剂的制备方法对富氢气氛下 CO 催化氧化性能的影响。研究表明,分别以一次沉淀法、沉积沉淀浸渍法及直接混合焙烧法制备 CuO/CeO₂-MnO_x 催化剂的活性顺序为: CuCeMn-DI > CuCeMn-CP > CuCeMn-MC,其中沉积沉淀浸渍法制备的 CuO/CeO₂-MnO_x 催化剂对 CO-PROX 反应活性最好,140 °C 下 CO 的转化率达到 100%,O₂ 的选择性为 94%。

2.3 光催化分解水制氢

周丹^[50]使用钛酸四丁酯和硝酸铈为原料,甲醇做为牺牲剂,以溶剂热法制备了 CeO₂/TiO₂ 复合氧化物作为光解水制氢的催化剂。研究发现 Ce 含量为 33.3%、溶剂热温度为 160 °C、反热时间为 12 h 时,样品的产氢量达到最高 53.8 mmol · h⁻¹,是纯 TiO₂ 的 2.2 倍,通过 SEM、BET 分析,CeO₂/TiO₂ 复合氧化物为层状结构,各层之间疏松,这种层状形貌有效地增加了样品的比表面积,通过 UV-Vis 分析,CeO₂/TiO₂ 复合氧化物使禁带宽度窄化,引起催化剂吸收带边的红移,使样品在可见光区的吸光强度有所提高,通过 TEM 和 PL 分析,两种氧化物形成了异质结,明显促进光生载流子的分离,使光催化活性得到明显的提高。魏强等^[51]使用丰富分级多孔结构的豆芽为模板,经水热法制备了仿生形态的纳米 CeO₂/石墨烯催化剂,用于光解水制氢。该催化剂精准继承了原生物模板的高孔隙率、大的比表面积及易于调变的丰富孔道形貌等特征,大大增强了对可见光的捕捉能力,仿豆芽形貌 CeO₂/石墨烯复合材料从豆芽模板中获得的生物质石墨烯有较高的导电能力,能迅速将产生的光生电子与空穴进行有效分离,从而提高了催化剂的活性,结果表明光解水制氢效率 6 h 后可达到 671 μmol · g⁻¹ · h⁻¹,远高于标样 CeO₂ 的 51.67 μmol · g⁻¹ · h⁻¹。

Huang 等^[52]使用甘氨酸硝酸盐燃烧法合成的 CeO₂ 应用于光解水制氢,通过实验和计算 (DFT) 方法研究了氧化铈表面的氧空位,计算结果表明,在

相同的辐照条件下,氧空位产生的 Ce(III) 比 Ce(IV) 更容易激发,从而缩短了 CeO₂ 的带隙,提高了对可见光的吸收,使得 CeO₂ 样品的产氢量从 34.8 μmol 提高到 63.0 μmol,是商品 CeO₂ (17.8 μmol) 的 2.0~3.5 倍。Li 等^[53] 使用两步水热法制备 CeO₂/CdS-DETA 复合材料并应用于光解水制氢。研究发现 CeO₂ 纳米颗粒在 CdS-DETA 表面顺

利生长,有效提高了催化剂的比表面积,且 CdS-DETA 与 CeO₂ 之间具有良好的电子转移效率和抗光腐蚀性能,与纯 CeO₂ 和 CdS-DETA 相比,在可见光照射下,7% CeO₂/CdS-DETA 的产氢效率可达 14.84 mmol · g⁻¹ · h⁻¹ (λ ≥ 420 nm),是 CdS-DETA 的两倍。CeO₂/CdS-DETA 复合材料在可见光下的光催化水解机理如图 4 所示。

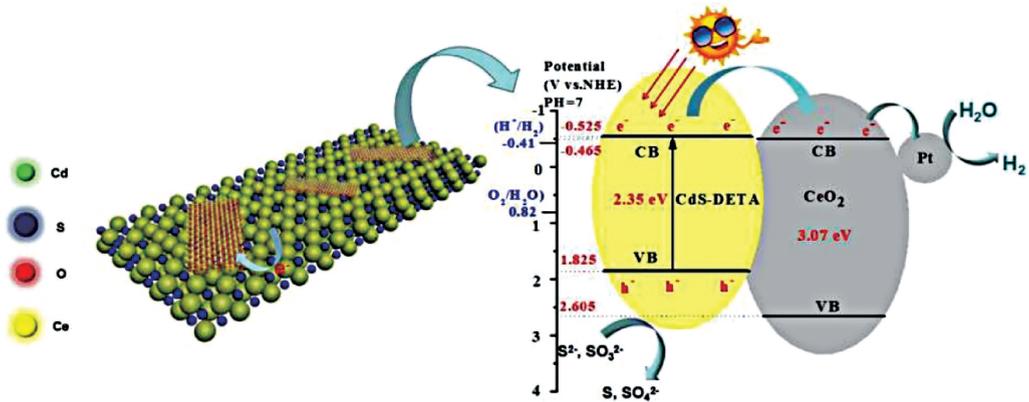


图 4 描述了 CdS-DETA 对 CeO₂ 的给电子体以及 CeO₂/CdS-DETA 复合材料在可见光下的光催化水解机理^[53]

Fig. 4 Mechanism of photocatalytic hydrolysis of CeO₂ by CdS-DETA and CeO₂/CdS-DETA under visible light irradiation^[53]

张连阳等^[54] 制备了 Z 型异质结 CeO₂@ NiAl-LDHs 光催化剂用于光解水制氢,通过 DFT 计算,表面光电电压谱 (SPV) 和瞬态光电电压 (TPV) 证实了异质结内部的内建电场加速了电子和空穴的传递,抑制了电子和空穴的复合,从而使得更多的电子和空穴可参与氧化和还原。当反应 pH 值为 9、光照强度为 500 W、催化剂用量为 25 mg、反应温度为 45 °C 时,CeO₂ 和 NiAl-LDHs 的产氢活性仅为 1.90 mmol · g⁻¹ · h⁻¹ 和 5.52 mmol · g⁻¹ · h⁻¹,而 CeO₂@ NiAl-LDHs 制氢活性高达 14.08 mmol · g⁻¹ · h⁻¹,催化效率得到明显的提高。

3 结论与展望

1. 纳米 CeO₂ 的微波辅助、超声辅助等改进的制备方法可以制备出更好的样品,但其机理方面的研究报道较少,而多种制备方法并用,以实现低成本、少污染,可工业化量产的制备方法仍然是科学研究的重点。

本、少污染,可工业化量产的制备方法仍然是科学研究的重点。

2. 中国作为 CeO₂ 规模巨大的生产国和消费国,随着 CeO₂ 消费品的大规模生产和使用,污染和浪费已经是一个迫在眉睫的问题,实现将 CeO₂ 从反应混合物中回收和再利用是目前的一个极大的挑战。

3. 光催化的研究目前局限于紫外光和可见光,将其推向可见光和太阳光高效催化的范围是一个重大的研究领域。

4. 能源危机一直是现在乃至未来不可避免的话题,光催化水制氢是具有巨大意义的科研领域,而要实现光催化分解水制氢的高效化,特别是实现利用太阳能规模制氢且达到产业化,还需要多学科联合,开辟新的研究思路,着眼新型、连续、稳定、高效的制氢体系。

参考文献:

- [1] 袁堃, 张亚文. 纳米氧化铈的缺陷化学及其在多相催化中作用的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2020, 38(3): 326-344.
Yuan K, Zhang Y W. Defect chemistry of ceria nanostructures and their applications in heterogeneous catalysis[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2020, 38(3): 326-344.
- [2] 张澜, 马永强, 遇世友, 孙溪遥, 方蕾. 纳米二氧化铈制备和应用研究进展[J]. 包装工程, 2021, 42(1): 68-76.
Zhang L, Ma Y Q, Yu S Y, Sun X Y, Fang L. Research progress of preparation and application of nano-cerium dioxide[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(1): 68-76.
- [3] Feng C, Xiong Z L, Sun X T, Zhou H, Wang T M, Wang Y, Bai H X, Lei P, Liao W H. Beyond antioxidation: Harnessing the CeO₂ nanoparticles as a renoprotective contrast agent for *in vivo* spectral CT angiography[J]. Biomaterials, 2023, 299: 122164.
- [4] Alkhafagi J K K, Tabrizi M H, Ghobeh M. The anticancer impact of ananas leaves extract-synthesized folate-linked chitosan coated CeO₂ nanoparticles on human breast cancer cells[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2023, 31(10): 4410-4420.
- [5] Atherton E, Hu Y, Brown S, Papiez E, Ling V, Colvin V L, Borton D A. A 3D *in vitro* model of the device-tissue interface: functional and structural symptoms of innate neuroinflammation are mitigated by antioxidant ceria nanoparticles[J]. Journal of Neural Engineering, 2022, 19(3). DOI: 10.1088/1741-2552/ac6908.
- [6] 黄新玉, 李丽华, 张金生, 杨培. 纳米二氧化铈的制备及应用研究进展[J]. 应用化工, 2014, 43(9): 1701-1704.
Huang X Y, Li L H, Zhang J S, Yang P. Research progress in preparation and application of nanometer ceria[J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(9): 1701-1704.
- [7] 张鹏, 刘斌, 杜燕萍, 陈宁, 常薇. 纳米二氧化铈的制备及其光催化性能研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(10): 26-29.
Zhang P, Liu B, Du Y P, Chen N, Chang W. Preparation and photocatalytic properties of nano-cerium oxide[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(10): 26-29.
- [8] 李红喜, 杨卉, 温慧霞, 许成功, 李阳, 杨启山. 有机含磷及含氮萃取剂萃取分离锆铪研究进展[J]. 稀有金属, 2021, 45(6): 749-757.
Li H X, Yang H, Wen H X, Xu C G, Li Y, Yang Q S. Progress in extraction and separation of zirconium and hafnium with organic phosphorus and nitrogen extractants[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45(6): 749-757.
- [9] 李阳, 李红喜, 杨启山. 氢氧化铈制备工艺研究进展[J]. 湿法冶金, 2019, 38(3): 171-176.
Li Y, Li H X, Yang Q S. A review on preparation process of neodymium hydroxide[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(3): 171-176.
- [10] 赵小杨, 温慧霞, 李红喜, 许成功, 杨启山. 稀土掺杂锡酸盐体系长余辉发光材料研究进展[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(10): 1737-1746.
Zhao X Y, Wen H X, Li H X, Xu C G, Yang Q S. Research progress on rare earth doped stannate long-lasting luminescence materials[J]. Chemical Research and Application, 2020, 32(10): 1737-1746.
- [11] 赵小杨, 王佳, 杨启山. 镧金属-有机框架材料在荧光传感中的研究进展[J]. 现代化工, 2021, 41(7): 239-244.
Zhao X Y, Wang J, Yang Q S. Research progress of europium metal-organic framework materials in fluorescence sensing[J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(7): 239-244.
- [12] 潘湛昌, 肖楚民, 张环华, 李秀珍, 杨文霞, 张小琴. 液相法制备纳米二氧化铈的方法比较[J]. 矿业研究与开发, 2003, S1: 178-180.
Pan Z C, Xiao C M, Zhang H H, Li X Z, Yang W X, Zhang X Q. Comparison of preparation methods of nano-cerium oxide by liquid phase method[J]. Mining Research and Development, 2003, S1: 178-180.

- [13] Atran A A, Ibrahim F A, Awwad N S, Abd-Rabboh H S M, Hamdy M S. Remarkable enhancement in the photocatalytic activity of porous CeO₂ nanoparticles through nickel doping for wastewater treatment [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34(31): 2082.
- [14] Alowakennu M, Adams L A, Abdulwahab K O. Synthesis of ceria (CeO₂) nanoparticles and their application in colorimetric probes for the determination of ascorbic acid[J]. *Chemistry Select*, 2022, 7(28): 3134.
- [15] 王洁, 蒋友祥, 张东恩, 肖鑫. 水热法制备不同形貌二氧化铈的研究进展[J]. *淮海工学院学报(自然科学版)*, 2018, 27(2): 50-56.
- Wang J, Jiang Y X, Zhang D E, Xiao X. Research progress of preparation of CeO₂ with different morphology by hydrothermal method[J]. *Journal of Jiangsu Ocean University (Natural Science Edition)*, 2018, 27(2): 50-56.
- [16] 刘贵香. 不同形貌纳米二氧化铈的合成及其催化的有机反应[D]. 徐州: 江苏师范大学, 2014.
- Liu G X. Synthesis of Nano-CeO₂ with Different Morphology and Its Catalytic Organic Reaction [D]. Xuzhou: Jiangsu Normal University, 2014.
- [17] 王宗俊. 微波辅助下水热法和溶胶凝胶法制备纳米CeO₂及其性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.
- Wang Z J. Preparation and Properties of Nano-CeO₂ by Microwave-assisted Hydrothermal Method and Sol-gel Method[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.
- [18] 邹云玲, 李骊, 刘秀琳, 栗建钢. 蛋清蛋白辅助水热法制备CeO₂纳米棒及其发光性能[J]. *化学研究与应用*, 2010, 22(3): 316-319.
- Zou Y L, Li Y, Liu X L, Li J G. Preparation of CeO₂ nanorods by egg white assisted hydrothermal method and its photoluminescence properties [J]. *Chemical Research and Application*, 2010, 22(3): 316-319.
- [19] Tsai M S. Powder synthesis of nano grade cerium oxide via homogenous precipitation and its polishing performance[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2004, 110(2): 132-134.
- [20] Choudhary S, Sahu K, Bisht A, Singhal R, Mohapatra S. Template-free and surfactant-free synthesis of CeO₂ nanodiscs with enhanced photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 503: 144102.
- [21] 刘康强. 纳米CeO₂制备及其对聚合物改性研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2011.
- Liu K Q. Preparation of Nano-CeO₂ and Its Modification of Polymer[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2011.
- [22] 高天佐, 于晓丽, 张玉玺, 张升强, 周芬, 聂磊. 不同形貌二氧化铈的制备及其紫外屏蔽性能研究[J]. *湿法冶金*, 2018, 37(6): 497-500.
- Gao T Z, Yu X L, Zhang Y X, Zhang S Q, Zhou F, Nie L. Preparation and UV-shielding properties of ceria with different morphologies[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, 37(6): 497-500.
- [23] Du L Z, Feng Q, Zheng H J. Sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline cerium (IV) oxide powders [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 295-297: 170-174.
- [24] Wu G S, Xie T, Yuan X Y, Cheng B C, Zhang L D. An improved sol-gel template synthetic route to large-scale CeO₂ nanowires[J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, 39(7-8): 1023-1028.
- [25] Zhang S Y, Li Q, Chen B, Yang X K. Preparation and corrosion resistance studies of nanometric sol-gel-based CeO₂ film with a chromium-free pretreatment on AZ91D magnesium alloy [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(3): 870-877.
- [26] 唐红梅, 李琴, 黄振雄, 邓同辉, 詹聪, 黎建刚. 二氧化铈纳米结构的制备方法研究进展[J]. *能源研究与管理*, 2021(3): 18-26.
- Tang H M, Li Q, Huang Z X, Deng T H, Zhan C, Li J G. Fabricate methodology research progress of CeO₂ with nanostructures[J]. *Energy Research and Management*, 2021(3): 18-26.
- [27] 范方强, 余林, 孙明, 刁贵强, 缪飞. 反相单微乳液法制备纳米二氧化铈及其形貌和分散性研究[J]. *无机盐工业*, 2009, 41(3): 22-24, 62.

- Fan F Q, Yu L, Sun M, Diao G Q, Miao F. Preparation of nano-sized cerium dioxide by single reverse microemulsion method and study on dispersion and morphology[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2009, 41(3): 22-24,62.
- [28] 朱文庆, 瞿芳, 袁煜昆, 陈浩军, 李卓. 微乳辅助溶剂热法纳米二氧化铈的合成与表征[J]. *纺织高校基础科学学报*, 2013, 26(3): 406-409.
- Zhu W Q, Qu F, Yuan Y K, Chen H J, Li Z. Synthesis and characterization of nano-ceria particles by microemulsion-assisted solvothermal method[J]. *Basic Sciences Journal of Textile Universities*, 2013, 26(3): 406-409.
- [29] Lee J S, Lee J S, Choi S C. Synthesis of nano-sized ceria powders by two-emulsion method using sodium hydroxide[J]. *Materials Letters*, 2005, 59(2-3): 395-398.
- [30] 袁赛赛. 二氧化铈光催化剂的合成改性及其机理研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2018.
- Yuan S S. Synthesis and Modification of Cerium Oxide Photocatalyst and Its Mechanism [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2018.
- [31] Tuan T Q, Van Huan P, Hoan B T, Van H N, Hung D D, Trung N N, Nghia H A, Hoa N D, Tam P D, Pham V H. Enhanced photocatalytic activity of C-doped CeO₂ nanoparticles under visible light irradiation for degradation of methylene blue[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2023, 90(5): 1114-1122.
- [32] Yuan Y, Huang G F, Hu W Y, Xiong D N, Zhou B X, Chang S L, Huang W Q. Construction of g-C₃N₄/CeO₂/ZnO ternary photocatalysts with enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 106: 1-9.
- [33] Wu H, Sun Q, Chen J Y, Wang G Y, Wang D, Zeng X F, Wang J X. Citric acid-assisted ultrasmall CeO₂ nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of glyphosate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 130640.
- [34] 张光华, 刘依婷, 詹嘉. 二氧化铈/石墨纳米复合光催化剂的制备及其乙醛气体降解性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2020, 32(5): 878-883.
- Zhang G H, Liu Y T, Zhan J. Fabrication of CeO₂-Graphite nanocomposited photocatalyst and study of degrading CH₃CHO gas[J]. *Chemical Research and Application*, 2020, 32(5): 878-883.
- [35] Remani K C, Binitha N N. Photocatalytic degradation of norfloxacin under UV, visible and solar light using ceria nanoparticles [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 25: 246-251.
- [36] Gnanam S, Gajendiran J, Ramana Ramya J, Ramachandran K, Gokul Raj S. Glycine-assisted hydrothermal synthesis of pure and europium doped CeO₂ nanoparticles and their structural, optical, photoluminescence, photocatalytic and antibacterial properties[J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 763: 138217.
- [37] Chahal S, Singh S, Kumar A, Kumar P. Oxygen-deficient lanthanum doped cerium oxide nanoparticles for potential applications in spintronics and photocatalysis [J]. *Vacuum*, 2020, 177: 109395.
- [38] Mousavi S, Shahraki F, Aliabadi M, Haji A, Deuber F, Adlhart C. Nanofiber immobilized CeO₂/dendrimer nanoparticles; An efficient photocatalyst in the visible and the UV[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479: 608-618.
- [39] 冯雅楠. 形貌和粒径对纳米 CeO₂ 吸附和光催化性能的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- Feng Y N. Effects of Morphology and Particle Size on Adsorption and Photocatalytic Properties of CeO₂ Nanoparticles[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.
- [40] Sancheti S V, Saini C, Ambati R, Gogate P R. Synthesis of ultrasound assisted nanostructured photocatalyst (NiO supported over CeO₂) and its application for photocatalytic as well as sonocatalytic dye degradation[J]. *Catalysis Today*, 2018, 300: 50-57.
- [41] 丁咏仪. 非晶态二氧化铈基纳米材料的制备及其光催化性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2018.
- Ding Y Y. Preparation and Photocatalytic Properties of Amorphous CeO₂-based Nanomaterials [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2018.

- [42] Van D D, Nguyen T T D, Song H Y, Yang J K, Kim T W, Yu Y T, Lee I H. Ionic liquid-assisted preparation of Ag-CeO₂ nanocomposites and their improved photocatalytic activity [J]. *Materials & Design*, 2018, 159: 186-194.
- [43] Ahmad A, Javed M S, Khan S, Almutairi T M, Mohammed A A A, Luque R. Green synthesized Ag decorated CeO₂ nanoparticles: Efficient photocatalysts and potential antibacterial agents [J]. *Chemosphere*, 2023, 310: 136841.
- [44] 郭晓琳, 周仁贤. 不同 Mn 掺杂量的棒状 CuO/CeO₂-MnO₂ 纳米催化剂的制备及富氢气中 CO 选择性氧化催化性能的研究 [R]. 杭州: 浙江大学西溪催化所, 2015.
- Guo X L, Zhou R X. Preparation of CuO/CeO₂-MnO₂ nanocrystalline catalysts with different Mn doping levels and their catalytic performance in the selective oxidation of CO in hydrogen-rich catalysts [R]. Hangzhou: Xixi Institute of Catalysis, Zhejiang University, 2015.
- [45] 李树娜, 朱刚, 石奇, 杜威, 朱华青, 王瑞义, 李志凯, 张亚刚. 富氢气氛下 CeO₂-NiO 纳米棒催化剂的 CO 选择性氧化性能研究 [J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(9): 1111-1119.
- Li S N, Zhu G, Shi Q, Du W, Zhu H Q, Wang R Y, Li Z K, Zhang Y G. Performance of CO preferential oxidation of CeO₂-NiO nanorod catalyst in H₂-rich stream [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47(9): 1111-1119.
- [46] 陈豪, 黄诗琳, 郭常青, 闫常峰, 李明玉. 氨酸燃烧法制备催化剂用于选择性氧化脱除 [J]. *暨南大学学报(自然科学与医学版)*, 2014, 35(5): 445-451.
- Chen H, Huang S L, Guo C Q, Yan C F, Li M Y. Preparation of catalyst for selective oxidation removal by combustion of amino acid [J]. *Journal of Jinan University (Natural Science & Medicine)*, 2014, 35(5): 445-451.
- [47] 池佳. 管状二氧化铈负载铜(CuO/CeO₂-T)催化剂的制备及其在富氢气选择性氧化 CO 中的应用 [D]. 南昌: 南昌大学, 2018.
- Chi J. Preparation of Tubular Ceria Supported Copper (CuO/CeO₂-T) Catalyst and Its Application in Hydrogen-rich Selective Oxidation of CO [D]. Nanchang: Nanchang University, 2018.
- [48] 张果, 坚增运, 士丽敏, 高传磊. 碳纳米管负载 CuO-CeO₂ 催化剂用于 CO 选择性氧化 [J]. *工业催化*, 2017, 25(9): 18-23.
- Zhang G, Jian Z Y, Shi L M, Gao C L. Carbon nanotubes supported CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO [J]. *Industrial Catalysis*, 2017, 25(9): 18-23.
- [49] 龚磊, 黄忠, 刘倩, 戴润英, 魏玲. 制备方法对 CuO/CeO₂-MnO_x 催化剂富氢条件下催化氧化 CO 性能的影响 [J]. *中国稀土学报*, 2015, 33(4): 409-417.
- Gong L, Huang Z, Liu Q, Dai R Y, Wei L. Effects of preparation methods on CuO/CeO₂-MnO_x catalysts for CO oxidation in H₂-rich gases [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2015, 33(4): 409-417.
- [50] 周丹. CeO₂/TiO₂ 复合氧化物的制备及其光催化制氢性能的研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2016.
- Zhou D. Preparation of CeO₂/TiO₂ Composite Oxide and Its Photocatalytic Hydrogen Production Performance [D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2016.
- [51] 魏强, 孙慧, 钱君超, 陈志刚, 陈丰, 刘成宝. CeO₂/石墨烯的合成及其在光催化制氢中的应用 [J]. *复合材料学报*, 2018, 35(3): 684-689.
- Wei Q, Sun H, Qian J C, Chen Z G, Chen F, Liu C B. Synthesis of CeO₂/graphene and its application in photocatalytic hydrogen production [J]. *Chinese Journal of Composites*, 2018, 35(3): 684-689.
- [52] Huang Y, Yan C F, Guo C Q, Shi Y. Experimental and first-principles DFT study on oxygen vacancies on cerium dioxide and its effect on enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(19): 7919-7926.
- [53] Li Z, Zhang J F, Lv J L, Lu L H, Liang C H, Dai K. Sustainable synthesis of CeO₂/CdS-diethylenetriamine composites for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light [J]. *Journal of Alloys and Com-*

- pounds, 2018, 758: 162-170.
- [54] 张连阳, 吴俊杰, 孟跃, 夏盛杰. 用于光降解罗丹明 B 及光解水制氢的直接 Z 型异质结 CeO₂@NiAl-LDHs; 性能及机理[J]. 无机化学学报, 2021, 37(2): 316-326.
Zhang L Y, Wu J J, Meng Y, Xia S J. Direct Z-type heterostructure CeO₂@NiAl-LDHs for photodegradation of Rhodamine B and production of hydrogen from photohydrolysed water: Properties and mechanism [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2021, 37(2): 316-326.

Preparation of Nanometer Cerium Oxide and Its Research Progress in Photocatalysis

FU Dong-lei¹, ZHAO Xiao-yang¹, LOU Li-yu², YANG Qi-shan^{1*}, JIANG Dao-kuan¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. Inner Mongolia Rare Earth Functional Materials Innovation Center Co., Ltd, Baotou 014060, Chian)

Abstract: The improved preparation methods based on the conventional synthesis methods of nano-CeO₂ in recent years were reviewed, and the latest research progress of nano-CeO₂ in the field of photocatalysis in recent years was emphasized. It is considered that the efficiency and stability of nano-CeO₂ photocatalysis can be effectively improved by means of morphology control doping modification. It is concluded that the photocatalytic efficiency and stability of nano-CeO₂ can be improved effectively by controlling morphology doping modification. Nano-CeO₂ has shown excellent photocatalytic potential as a photocatalyst, and its future development is prospected. It is helpful to further reveal the main scientific and technical problems faced in the study of nano-CeO₂ and the improvement measures in the future.

Key words: nano-CeO₂; preparation method; photocatalytic; research progress; doping modification