

## 二氧化铈半导体光催化剂降解有机污染物的研究进展

徐新洁, 刘风云, 温小菊\*

盐城师范学院化学与环境工程学院 盐城

**【摘要】**二氧化铈( $\text{CeO}_2$ )是一种用途十分广泛的稀土材料,具备吸收强紫外光线的能力,拥有很强的催化氧化的活性,在有机污染物的降解方面的应用广泛。本文概述了近年来 $\text{CeO}_2$ 光催化剂的制备方法以及二氧化铈半导体光催化剂在有机污染物降解方面的应用,并对其未来发展作出了展望。

**【关键词】** $\text{CeO}_2$ ; 光催化剂; 有机污染物; 降解

**【收稿日期】**2022 年 11 月 25 日 **【出刊日期】**2022 年 12 月 28 日 **【DOI】**10.12208/j.jccr.20220016

### Research Progress of Cerium Dioxide Semiconductor Photocatalyst Degradation of Organic Pollutants

XinJie Xu, FengYun Liu, XiaoJu Wen\*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng

**【Abstract】**Cerium dioxide ( $\text{CeO}_2$ ) is a very widely used rare earth element, with the ability to absorb strong ultraviolet light, has a strong catalytic oxidation activity, and is widely used in the degradation of organic pollutants. In this paper, the preparation methods of cerium dioxide nanomaterials and the significant contributions of cerium dioxide semiconductor photocatalysts to the degradation of organic pollutants in recent years are reviewed, and the future development of cerium dioxide photocatalysts is prospected.

**【Keywords】**Cerium dioxide; Photocatalyst; Organic pollutants; Degradation

最近,随着城市发展和人口增长的步伐,水质恶化日趋严重。各种工业过程向环境中排放大量含有高毒性的废水,从而造成严重的环境污染。例如,不同类型的有机污染物,包括酚类、抗生素、染料,毒性高且难以降解,可能会污染海洋生物和生态系统。因此,开发一种有效的技术来消除废水中的污染物是很有必要的。本文以 $\text{CeO}_2$ 半导体催化出发,在归纳了其制备工艺的基础上,分析了近年来二氧化铈半导体光催化降解有机污染物的进展,进而对 $\text{CeO}_2$ 半导体光催化降解有机污染物提出展望,为其进一步的研究提供新方向。

#### 1 $\text{CeO}_2$ 光催化剂简介

$\text{CeO}_2$ 属于n型半导体,比二氧化钛的吸光范围更强,可以在保持晶体结构不变的情况下,实现 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 的可逆转化,具有很强的传输氧能力和储存、释放氧气的的能力。同时, $\text{CeO}_2$ 表面上易形成丰富的氧空位,丰富的氧空位可以减少电子-空穴复合,提

高光催化活性。这使得其被广泛的应用于多相催化领域<sup>[1]</sup>。然而, $\text{CeO}_2$ 的性能仍不令人满意,存在许多缺点,例如比表面积低、带隙大(2.8–3.1 eV),在400 nm以下的可见光区域具有较低的吸收,以及高电子-空穴复合。因此,近年来研究者们正尝试不同的手段来提高其催化性能,提高其降解污染物的效率。

#### 2 $\text{CeO}_2$ 光催化剂的制备方法

二氧化铈是一种廉价的稀土半导体材料。通过调控二氧化铈的制备方式,可以对其结构和活性位点进行调控,不同的制备方式所得二氧化铈纳米结构不同,其性能也不尽相同。目前,关于二氧化铈纳米结构的制备常常以化学方法为主,如:水热法、电化学法、溶胶-凝胶法、喷雾热分解法等。

##### 2.1 水热法

水热法是指在密闭的、高温高压的容器内,通常以水为溶剂,金属或其他沉淀物作为溶质发生的化学反应。在高温高压的状态下,体系中的沉淀物经过溶

作者简介:徐新洁(2000-)女,汉族,新疆伊宁,盐城师范学院环境工程专业2018级;

\*通讯作者:温小菊(1990-),男,汉族,江西赣州,博士,副教授,盐城师范学院化学与环境工程学院,研究方向:半导体光催化技术。

解-再结晶这一过程, 最后析出化合物氧化态晶体粉末<sup>[2]</sup>。例如, Mai<sup>[3-6]</sup>等以  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为反应源与适量  $\text{NaOH}$  溶解于去离子水中, 常温下置于电磁搅拌器下搅拌均匀, 之后进行水热反应, 煅烧 4h 后得到  $\text{CeO}_2$  纳米棒, 纳米棒中会有一些量的氧气储存。

## 2.2 电化学法

电化学法主要是将待电解的含有金属离子的化合物溶液作为电解质, 选择合适的电极, 通过调节电势等影响因素, 在电极上生成所需要的物质<sup>[7-10]</sup>。Lee 等人<sup>[11-14]</sup>利用静电纺丝法制备了  $\text{CeO}_2$  纳米材料, 将  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、PVP 分别溶解在 DMF 和  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  溶液中制备前躯体, 在通过静电纺丝技术得到 241~253nm 的二氧化铈纳米纤维。

## 2.3 溶胶—凝胶法

溶胶凝胶法是一种以无机盐类或金属醇盐类高活性化合物作为前躯体, 在均相溶液中混合水解后得到溶胶, 经过一段时间的陈化, 形成稳定的凝胶; 再经过干燥和高温煅烧得到所需的纳米材料粉末。主要包括醇盐热分解法, 胶溶法和硬脂酸凝胶法<sup>[15-19]</sup>。张等人<sup>[20]</sup>以硝酸铈、柠檬酸和偏钒酸铵为原料, 在  $65^\circ\text{C}$  反应下形成成胶体, 分别在  $450^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$  和  $550^\circ\text{C}$  下焙烧 2h, 均可得到掺入  $\text{V}^{5+}$  的纳米  $\text{CeO}_2$  立方体材料, 其中, 随着  $\text{V}^{5+}$  掺入量的增加, 纳米  $\text{CeO}_2$  的结晶速度不断加快, 晶粒尺寸不断变大, 结晶度不断增高。

## 2.4 喷雾热分解法

超声喷雾热分解法是利用超声波振动将前躯体雾化成小液滴, 雾化后的小液滴又称为气溶胶; 利用载气将小液滴运输到反应腔内, 在高温条件下进行热解反应, 最后通过收集器收集粉体<sup>[21]</sup>。该制备方法制备的超细或纳米粉末具有产品纯度高、成分均匀、成分间的化学计量比易控制等优点, 而且制备过程连续, 操作简单, 成本低。例如, 刘等人<sup>[22]</sup>用超声雾化反应法将硝酸铈溶液与碳酸氢铵溶液雾化成液滴, 再以空气为载体将这两种液滴引入到反应其中混合, 将所得产物在马弗炉中煅烧后能得到  $\text{CeO}_2$  粉粒。

## 3 $\text{CeO}_2$ 光催化剂在有机污染物降解方面的应用研究

### 3.1 有机气体的降解

随着工业的快速发展, 排放到环境中的有机气体越来越多。对于有机气体的去除, 最直接的方法是将其氧化变成  $\text{CO}_2$ 。 $\text{CeO}_2$  光催化剂在反应中生成氧空位的同时可以提供氧, 使得其在催化氧化有机气体方

面应用广泛。例如, Magudieswaran 等人<sup>[10]</sup>论证了麻风树植物提取物作为植物提取粒子还原剂制备的二氧化铈纳米粒子与化学合成的二氧化铈纳米粒子在相同条件下降解乙醛的能力。实验表明, 绿色合成的二氧化铈纳米粒子的光催化活性能达到 99.6%, 而通过  $\text{NH}_3$  和  $\text{NaOH}$  辅助合成的二氧化铈降解能力只有 93.2%。

### 3.2 有机染料的降解

纺织工业释放出的染料废水不仅影响地表美观, 也极易对水环境造成极大的威胁。光催化技术在染料废水处理方面应用颇多。早期  $\text{CeO}_2$  光催化剂对有机污染物的研究也都集中在此。例如, Yang 等人<sup>[22]</sup>通过改变二氧化铈纳米纤维的煅烧温度, 相同条件下降解甲基蓝的光降解率从 67% 提高到了 98%, 这对于提高二氧化铈催化剂的光化学活性有着积极的影响。Qi 等通过尿素均相沉淀法合成了具有各种尺寸和形状 of 过渡金属离子掺杂的  $\text{CeO}_2$  微/纳米结构。Cu 掺杂的  $\text{CeO}_2$  在光催化过程中会产生大量的  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{OH}$  自由基。与纯  $\text{CeO}_2$  样品相比, Cu 掺杂的  $\text{CeO}_2$  对罗丹明 B(RhB) 的降解效率提高了 4 倍以上。刘等<sup>[23]</sup>通过制备  $\text{CeO}_2\text{-Ag/AgI}$  催化材料, 研究了银在复合材料中的重要作用, 通过改变碘化银的负载量, 得到不同负载比的复合催化材料, 其中 5ml  $\text{CeO}_2\text{-Ag/AgI}$  催化材料催化降解 RhB 性能最佳。

### 3.3 抗生素类药物的降解

抗生素能够较好的抑制病菌, 人类对抗生素的需求量需要越大, 这也导致了越来越多的抗生素被排放到环境中。但进入环境里的抗生素在大自然中又很难自己分解, 而且传统的处理技术对抗生素的降解效果都不大, 于是人们把目光放在了光催化技术上面。目前,  $\text{CeO}_2$  光催化剂在抗生素类药物方面的降解研究越来越多。例如, Xing 等<sup>[24]</sup>通过模拟在太阳光照射下  $\text{CeO}_2$  对环丙沙星 (CIP) 的降解实验, 在 pH 范围为 6-9 时, 二氧化铈具有较高的降解 CIP 的活性, 反应 15min, CIP 的降解效率达到 90% 以上。

## 4 结论与展望

$\text{CeO}_2$  光催化剂对于有机污染物的降解有着不可忽视的作用, 不同方法制备的不同形状的  $\text{CeO}_2$  光催化剂对于有机物的降解有不同的效果, 通过对  $\text{CeO}_2$  进行改性能够提高其对有机污染物的光催化降解率。 $\text{CeO}_2$  纳米材料作为未来处理环境问题的一个可能材料, 还有很多方面值得思考与研究, 比如: 二氧

化铈纳米材料光催化氧化去除臭氧,  $\text{CeO}_2$  纳米材料光催化氧化制氢等。

### 参考文献

- [1] 薛守庆. 纳米二氧化铈的化学制备方法及应用研究[J]. 化工技术与开发, 2014, 43(08): 38-40.
- [2] 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(03): 18-26.
- [3] MaiHX, Sun LD, Zhang Y, et al. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109 (51): 24380-5.
- [4] 李秀珍, 潘湛昌, 肖楚民, 张环华. 纳米二氧化铈的制备方法研究[J]. 化工装备技术, 2002(06): 20-22.
- [5] Lee C, Park J I, Shu Y G, et al. Ag supported on electrospun macro-structure  $\text{CeO}_2$  fibrous mats for diesel soot oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174: 185-192.
- [6] 江学良, 杜银, 任军, 吴天骥, 王维. 溶胶-凝胶模板法制备有序多孔二氧化铈薄膜[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(07): 29-32.
- [7] 张伟, 邱克辉, 陈俊才, 柳戌昊. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化铈[J]. 技术与市场, 2008(04): 60-61.
- [8] 张鹿, 郑峰. 喷雾热分解法制备纳米  $\text{CeO}_2$  粉末的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(06): 365-372.
- [9] 刘强, 陈志刚, 赵晓兵等. 超声雾化反应法制备  $\text{CeO}_2$  纳米粉体[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(4): 516-520.
- [10] Magudieswaran R, Ishii J, ChandarNagamuthu Raja K, et al. Green and chemical synthesized  $\text{CeO}_2$  nanoparticles for photocatalytic indoor air pollutant degradation[J]. *Materials Letters*, 2018, 239: 40-44.
- [11] Yang X J, Liu Y, Li J, et al. Effects of calcination temperature on morphology and structure of  $\text{CeO}_2$  nanofibers and their photocatalytic activity[J]. *Materials Letter*, 2019, 241: 76-79.
- [12] Qi Y, Ye J W, Zhang S Q et al. Controllable synthesis of transition metal ion-doped  $\text{CeO}_2$  micro/nanostructures for improving photocatalytic performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 782 ( 25) : 780-788.
- [13] 刘颖, 林雨冉, 覃佩怡, 申婉婷, 赵坤. 二氧化铈-银/碘化银光催化剂的制备及水中有机污染物去除性能[J]. 沈阳师范大学学报, 2021, 39(04): 290-296.
- [14] Xing S, Li T, Gao Y. Insight into the mechanism for photocatalytic degradation of ciprofloxacin with  $\text{CeO}_2$ [J]. *Optik*, 2019, 183: 266-272.
- [15] 温涛. 碳纳米管负载二氧化铈复合光催化剂的制备及催化性能研究[D]. 江苏科技大学, 2014.
- [16] 陈燕妹. 二氧化铈氧空位及其对光催化染料降解性能的影响.
- [17] 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): 6.
- [18] 张世祖. 固载型纳米金催化剂的制备及在光辅助选择性还原反应中的应用[D]. 湖南师范大学.
- [19] 宋健华, 谢宇, 刘玉应, 等. 二氧化钛纳米颗粒掺杂二氧化铈纳米棒复合光催化剂的制备及性能研究[J]. 江西化工, 2017(5): 5.
- [20] 冯玉杰, 刘国宏, 王红月, 等. 二氧化铈纳米球-氮化碳复合可见光催化剂的制备方法. CN110560130A[P]. 2019.
- [21] 谢宇, 宋健华, 刘玉应, 等. 一种三维多孔结构石墨烯-二氧化铈复合物光催化剂. CN105854865A[P]. 2016.
- [22] 吴云, 贺子健, 汪林强, 等. 光催化剂二氧化铈-金属有机骨架的制备方法及应用. CN114522731A[P]. 2022.
- [23] 蒋东. 基于二氧化铈( $\text{CeO}_2$ )的光-热催化协同研究[D]. 中国科学院大学.
- [24] 杨慧, 张启涛, 张明, 等. 二氧化铈基光催化剂的改性及光氧化还原性能的研究[C]// 2019 第三届全国光催化材料创新与应用学术研讨会.

版权声明: ©2022 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS