

加热方式及原料比对介孔 CeO_2 结构及其光催化性能的影响

王 辉² 邓黄秀² 郝仕油^{*,1}

(¹ 浙江师范大学行知学院, 金华 321004)

(² 浙江师范大学生化学院, 金华 321004)

摘要: 以 P123(聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物)为模板剂, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为反应原料, 通过考察加热方式、加热温度、原料配比等因素, 合成了结构性能较好、表面羟基含量较高的介孔 CeO_2 材料。利用 XRD, N_2 吸附-脱附, TEM, Raman, FT-IR 等技术对合成样品的结构性能进行了表征, 结果表明, 当 P123 与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 物质的量之比为 1:10, 在 110 °C 水热下合成的 CeO_2 结构性能最好。以酸性橙 7(AO7)为探针分子, 对合成介孔 CeO_2 的光催化性能进行评价。光催化结果证明, 由于表面羟基含量较高、介孔及氧缺位的形成, 所合成结构性能较好的 CeO_2 , 利用可见光可彻底催化降解溶液中的 AO7。

关键词: 合成因素; 介孔 CeO_2 ; 吸附; 光催化; 酸性橙 7

中图分类号: O614.13; TF123.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)02-0285-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.040

Effect of Heating Model and Raw Material Ratios on the Structure and Photocatalytic Properties of Mesoporous CeO_2

WANG Hui² DENG Huang-Xiu² HAO Shi-You^{*,1}

(¹Xingzhi College, ²College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: Mesoporous CeO_2 materials with good structural properties and high loading of surface hydroxyl groups were synthesized using P123 as template and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ as raw material via investigating the heating models, heating temperature and the ratios of raw material. The synthesized materials were characterized by XRD, N_2 adsorption-desorption, TEM, Raman, and FT-IR technologies and the results showed that the structural properties of mesoporous CeO_2 prepared using the molar ratio of P123 to $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ of 1:10 as reactants at the temperature of 110 °C hydrothermal heating is the best. The photocatalytic performance of mesoporous CeO_2 was evaluated by the degradation of acid orange 7 (AO7) from aqueous solution. The photocatalytic results presented that AO7 can be thoroughly degraded by the resulted mesoporous CeO_2 under the irradiation of visible light due to the high loading of hydroxyl groups and the formation of mesopores and oxygen vacancies.

Keywords: synthetic factors; mesoporous CeO_2 ; adsorption; photocatalysis; acid orange 7

0 引 言

我国是酸性染料生产大国, 且产量逐年增加。据统计, 在生产和染色过程中, 分别大约有 1%~2% 和 1%~10% 的未经严格处理的酸性染料随废水进

入环境中^[1], 不但造成受纳水体和环境的严重污染, 而且通过渗透或淋溶作用, 对地下水及地表水造成次生污染, 给人体及生态环境造成严重威胁。因此, 如何采用相应方法, 降低环境中酸性染料浓度, 对生态环境保护、人类健康生活、经济可持续发展都

收稿日期: 2016-07-24。收修改稿日期: 2016-12-12。

浙江省自然科学基金(No.LY14B070006, Y4110289)资助项目。

*通信联系人。E-mail: sky54@zjnu.cn

具有重要作用。

由于具有操作简便、选择性低、吸附量高等优点,吸附法在去除酸性染料方面曾备受青睐^[2-3]。然而,吸附法只能把酸性染料从液相转移至固相吸附剂,在重复使用吸附剂时可能存在二次污染。为了彻底消除酸性染料隐患,光催化技术应运而生,因为它可以把染料降解为无色、无危害的物质,如水、二氧化碳等。在所有的光催化剂中, TiO_2 研究较多^[4-6]。然而, TiO_2 主要吸收紫外光(仅占可见光 5% 左右),使其在实际应用中受到较大限制^[7]。因此,寻求其它高效光催化剂迫在眉睫。

作为 n 型半导体, CeO_2 与 TiO_2 都具有宽禁带(3.1 eV 左右)、无毒性、高稳定性等特点,且 CeO_2 具有潜在可见光吸收^[8]、结构独特、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 可逆转换等性能,因而在光催化领域(特别是利用可见光催化降解有机污染物方面)可发挥重要作用。通过光催化机理研究, Ji 等发现酸性橙 7(AO7)在 CeO_2 表面吸附至关重要,因为只有催化剂表面 AO7 被光激活后才能传递电子至 Ce 的 4f 轨道,然后把电子传递至 CeO_2 表面的 O_2 ,形成活性物种 $\text{O}_2^{\cdot-}$,对 AO7 进行氧化降解^[9-10]。在后续研究中,该课题组相关成员进一步证明酸性染料吸附量对催化降解效率的重要性^[11]。为了提高可见光吸收,通常采用掺杂^[12]、形成介孔^[13]改变 CeO_2 结构,从而提高其光催化降解染料效率。目前,大部分 CeO_2 基光催化剂通过煅烧方式获得,导致其表面有机官能团含量降低,致使染料吸附量降低,从而严重影响光催化效率。近期,本课题组以 P123 为模板剂,通过低温(100 °C)水热及乙醇萃取法合成了不同 Fe 掺杂介孔 CeO_2 材料,由于该介孔材料表面富含羟基,致使染料(罗丹明 B)吸附量增加,因而极大提高了 CeO_2 的光催化效率^[14]。

既然提高表面羟基含量有助于染料吸附,从而提高光催化效率,那么表面羟基含量受什么因素影响呢?据理论分析可知,材料表面羟基含量与反应原料配比、反应温度密切相关。因此,本研究以 P123 为模板剂, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为反应原料,合成介孔 CeO_2 材料,考察 P123 与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 配比、加热方式(水浴加热及水热反应)及其温度对合成材料光催化降解 AO7 效率的影响。结果证明,采用合适的原料配比及水热温度,有利于介孔材料结构改善及表面羟基含量提高,增加催化剂对可见光的吸收及对酸性染料的吸附,进而提高光催化降解效率。

1 实验部分

1.1 药品与材料合成

P123(化学纯,美国 Sigma 公司), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海国药化学试剂集团),无水乙醇(分析纯,上海国药化学试剂集团), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (质量百分比为 28%,上海国药化学试剂集团), H_2O_2 (质量百分比为 30%,上海国药化学试剂集团),酸性橙 7(化学纯,天津天顺化工染料有限公司),二次蒸馏水(自制),体相 CeO_2 (质量百分比为 99.9%,上海国药化学试剂集团),1,4-对本醌(分析纯,上海国药化学试剂集团)。

取 1.16 g (0.2 mmol) P123 溶于 15 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 7.5 mL 去离子水中,40 °C 水浴搅拌 40 min,形成溶液 A;取 1.736 g(4 mmol) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 7.5 mL 去离子水中,形成溶液 B;把溶液 B 滴加至溶液 A 中,边滴加边搅拌,60 min 后形成混合溶液;用一定浓度的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节混合溶液 pH 值为 9~10,继续搅拌 20 min;室温下滴加 5 mL 30% H_2O_2 后,混合溶液转移至带聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中,经不同温度(90、110、120 °C)水热反应 24 h、冷却、抽滤洗涤(水洗、乙醇洗涤各 2 次)、干燥后,获得氧化铈前驱体。前驱体经无水乙醇萃取除去 P123 后,即得介孔 CeO_2 材料(1 g 前驱物对应于 80 mL 无水乙醇,80 °C 回流 12 h,回流萃取 2 次)。为了考察实验因素对介孔材料结构及羟基含量影响,本研究采用 P123 与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 物质的量比值分别 1:10, 1:20, 1:30 的反应原料及水浴加热方式(90 °C)进行对比实验。

1.2 样品表征

XRD 图在 X 射线衍射仪(PW3040/60 型)上获得, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$), 40 kV, 40 mA, 扫描速度 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描区间 $0.5^\circ \sim 5^\circ$ 。-196 °C 时 N_2 吸附-脱附等温线在 ASAP 2020 型(美国 Micromeritics 公司)气体吸附仪上获得,测试压力范围为 0.01~101 kPa。采用 BET 方法计算比表面积,利用吸附等温线数据和 BJH 方法计算孔径分布。TEM 图像在透射电子显微镜(JEM-1230 型,日本 JEOL 公司)上获得,工作电压为 200 kV。拉曼数据在 Renishaw 公司 RM1000 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪上获得,激光波长(He-Ne, ca. 3 mW)为 632.8 nm,扫描范围为 $200 \sim 700\ \text{cm}^{-1}$ 。紫外-可见光吸收实验在 Nicolet Evlution 500 双光束型光谱仪上进行,扫描速率为

240 nm·min⁻¹,扫描范围 200~800 nm。原位红外光谱图在 Nicolet NEXUS670 型傅立叶变换红外光谱仪上进行,采用 KBr 压片法,利用 MCT 检测器检测光谱信号,检测前样品在 120 ℃下预处理 2 h,以除去表面吸附水及其它不纯物质。

1.3 光催化实验

取 0.05 g 催化剂(介孔 CeO₂),50 mL AO7 (0.05 mmol·L⁻¹)溶液置于 100 mL 小烧杯中,磁力搅拌形成悬浊液后,用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 或 NaOH 调节溶液 pH 值。室温避光搅拌 1 h 后,滴加 0.5 mL 30% H₂O₂,在自然光下继续搅拌一定时间后,取上层清液离心,在 AO7 最大吸收波长 484 nm 处检测吸光度,根据方程式(1)计算 AO7 降解率。

$$\eta = (A_0 - A) / A_0 \quad (1)$$

式中 A₀、A 分别为光催化前后 AO7 溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 样品结构性能表征

图 1 为水浴与水热法合成 CeO₂ 样品(反应原料 P123 与 Ce(NO₃)₃ 的物质的量之比为 1:20)的 XRD 和 N₂ 吸附-脱附图。据图 1a 可知,两种加热方式获得的样品均为立方 CeO₂ 结构,因为晶相与 ICDD 卡(立方 CeO₂,PDF No.81-0792)比较后发现,衍射峰位置相同;而经水浴加热合成样品的 XRD 相应衍射峰强度低于水热合成样品的,且在高对称晶面(400),(331),(420)处衍射峰不明显,证明水热加热方式有利于 CeO₂ 晶体生长,因为水热反应在相同温度下可产生较大压力;此外,提高水热温度可提高衍射峰强度(对照曲线 2 与 3),但继续提高温度,衍射峰强度变化不明显。从图 1b 可知,实验所得 N₂

吸附-脱附等温线为 IV 型,证明样品为介孔结构,且在水热环境中生长的晶体中 P123 含量较大,因为萃取去除模板剂后样品对 N₂ 的吸附量较高,进一步证明水热条件有助于 CeO₂ 晶体生长;当提高水热温度至 110 ℃后,样品对 N₂ 的吸附量略有提高,但水热温度超过 110 ℃时,所合成样品的 N₂ 吸附量有所降低(如 120 ℃时所合成样品的 N₂ 吸附量为 112 cm³·g⁻¹,低于 110 ℃时的 117 cm³·g⁻¹),证明合适的温度有利于 P123 与 CeO₂ 前驱体结合。根据 XRD 与 N₂ 吸附-脱附结果,本研究确定水浴加热温度为 110 ℃较合适。

据实验过程可知,P123 首先溶解在乙醇水溶液中,当加入 Ce(NO₃)₃ 溶液后,它与 Ce³⁺、NH₃·H₂O 相结合,并在 H₂O₂ 作用下形成 CeO₂ 前驱体,前驱体经乙醇萃取除去 P123 后获得介孔 CeO₂ 材料。在上述反应过程中,反应原料 P123 与 Ce(NO₃)₃ 配比对最终介孔材料结构具有重要影响。据此,本研究分别在 P123 与 Ce(NO₃)₃ 物质的量比值为 1:10,1:20,1:30 情况下合成了 CeO₂ 样品。不同物质的量比值下合成样品的 XRD 图谱(图 2a)基本一致,但 N₂ 吸脱附等温线形状(图 2b)略有差别,且不同样品对 N₂ 的吸附量不同。据图 2b 可知,当 P123 与 Ce(NO₃)₃ 物质的量比值较大(即 P123 含量较高)时,所得样品对 N₂ 的吸附量较高,相应比表面积较大(图 2 样品 1、2、3 的比表面积分别为 124、95、68 m²·g⁻¹,最可几孔径分别为 3.4、5.6、4.8 nm)。继续提高原料中 P123 含量(当 P123 与 Ce(NO₃)₃ 物质的量比值为 1:5 时)后,所获得前驱物非常难过滤,可能原因是产物为无定型。上述实验结果说明反应原料中 P123 含量对 CeO₂ 前驱体性能影响较大,当其含量过高时,会导

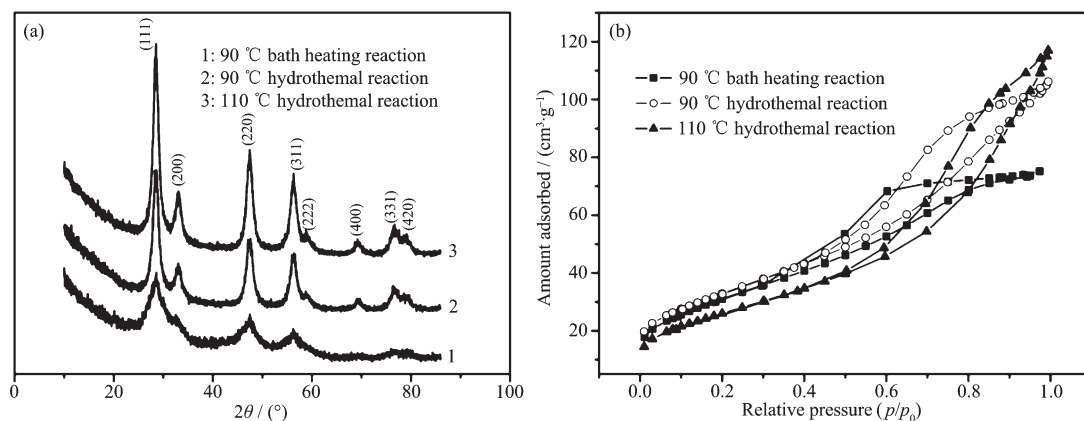


图 1 不同加热方式下合成 CeO₂ 样品的 XRD (a)和 N₂ 吸附-脱附 (b)图

Fig.1 XRD patterns (a) and N₂ adsorption-desorption isotherms (b) of CeO₂ samples synthesized by different heating model

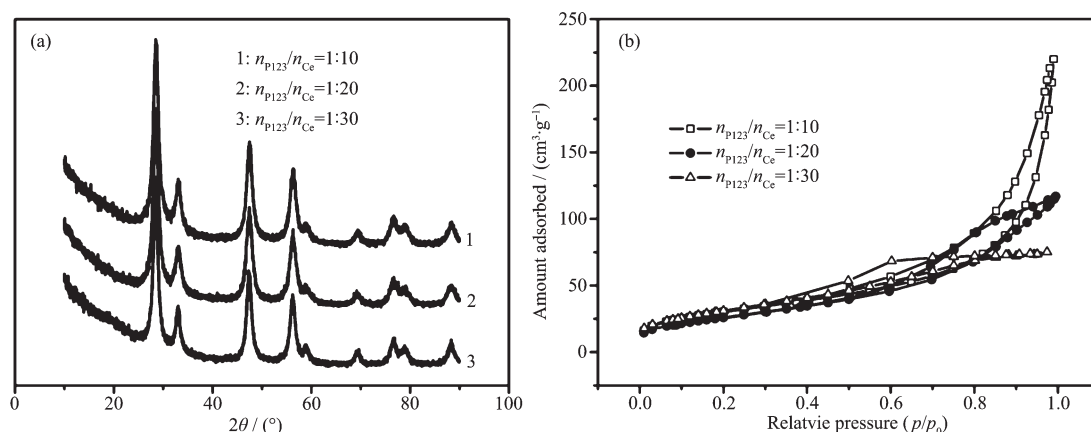


图 2 110 °C, 在不同 P123 与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 物质的量之比下合成 CeO_2 样品的 XRD (a) 和 N_2 吸附-脱附(b)图

Fig.2 XRD patterns (a) and N_2 adsorption-desorption isotherms (b) of CeO_2 samples synthesized by different molar ratios of P123 to $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ at the temperature of 110 °C

致预产物晶化过低;而当其含量过低时,则会导致产物比表面积过低,不利于光催化效率提高。从以上实验结果可知,P123 与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 物质的量比值为 1:10 时,所合成介孔产物结构最好。

为了证明萃取能有效去除模板剂 P123,本研究对前驱物进行了煅烧实验(450 °C煅烧 2 h),所获得样品的 N_2 吸脱附等温线见图 3a。据图 3a 可知,萃取与煅烧所获得样品的 N_2 吸脱附等温线形状基本相同,且 N_2 吸附量相当,证明乙醇可有效去除模板剂。此外,用萃取方法获得样品的小角度 XRD 峰型与用煅烧法获得样品的一致(详见图 3b),说明晶体结构一致。为了进一步证明晶体结构的一致性,本研究还对 2 种方法所合成的样品进行了 TEM 测试(详见图 4)。据图 4 可知,用煅烧和萃取法获得样品的微观结构基本相同,为类蛀洞状介孔结构^[15]。

众所周知,催化剂对光响应情况直接影响其光催化效率。图 5 为体相与介孔 CeO_2 的紫外-可见光反射及其光学带隙图。据图 5a 可知,体相 CeO_2 (b- CeO_2)的光吸收强度低于介孔 CeO_2 (m- CeO_2)的,且形成介孔后有利于可见光的吸收。据文献报道可知,当形成介孔结构后,可提高材料比表面积,使光在介孔材料内可进行多次散射,因而吸收度增加^[16]。由于对光吸收程度增加,m- CeO_2 的禁带宽度 (2.7 eV) 低于 b- CeO_2 的(3.1 eV),相应结果见图 5b。材料禁带宽度利用方程式 $(\alpha h\nu)^n = k(h\nu - E_g)^{1/2}$ 计算,式中 α 为吸收系数, k 为与有效质量相关的参数, n 为 1/2(当电子直接跃迁时), $h\nu$ 为吸收能, E_g 为禁带宽度。

体相与介孔 CeO_2 的 Raman 光谱曲线见图 6。据图 6 可知,b- CeO_2 在 465 cm^{-1} 左右处有一尖锐峰,此峰归属于 F_{2g} 模式的拉曼活性振动,与萤石结

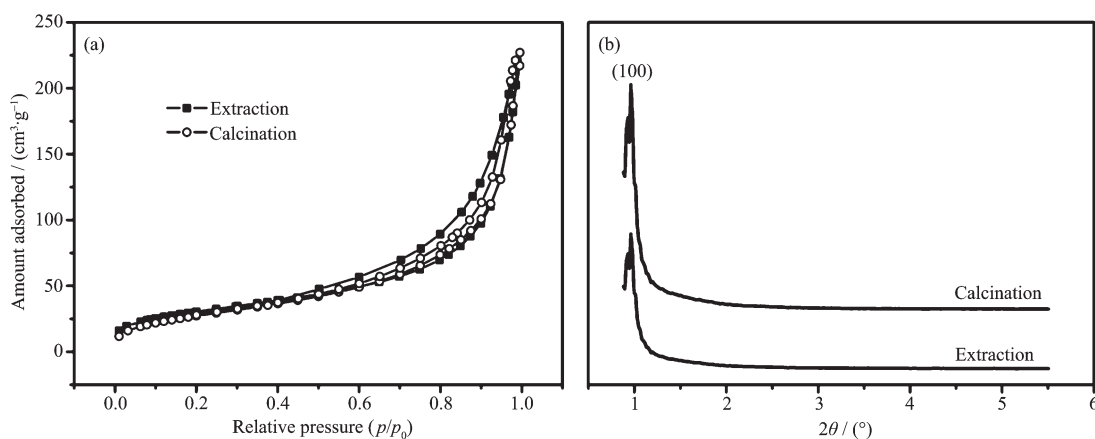
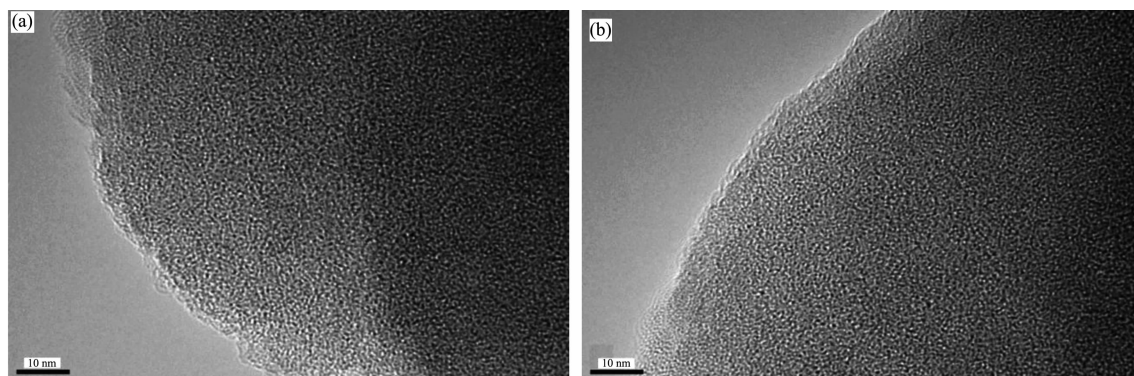
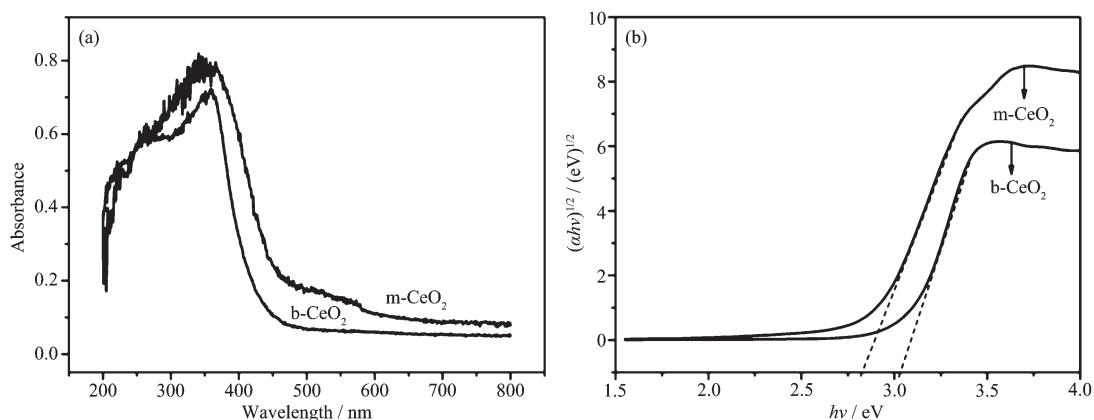


图 3 110 °C, P123 与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 物质的量之比为 1:10 下合成 CeO_2 样品的 N_2 吸附-脱附(a)和小角度 XRD (b)图

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and low-angle XRD patterns (b) of CeO_2 samples synthesized by the molar ratios of P123 to $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ of 1:10 at the temperature of 110 °C

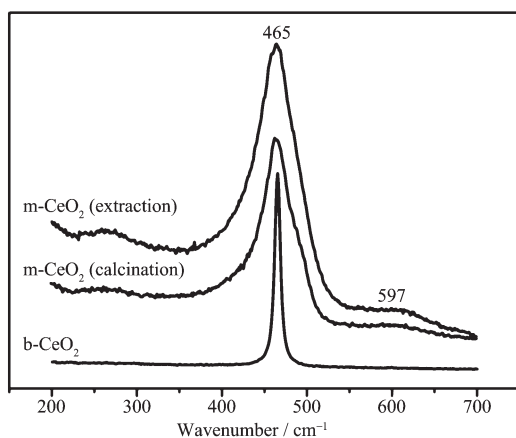
图 4 煅烧 (a)与萃取 (b)获得 CeO_2 样品的 TEM 图Fig.4 TEM images of CeO_2 samples synthesized by calcination (a) and extraction (b)图 5 体相与介孔 CeO_2 的紫外-可见光吸收 (a)及其光学带隙 (b)图谱Fig.5 UV-Vis spectra (a) and optical absorption edges (b) of bulk CeO_2 and mesoporous CeO_2

构振动相似; m-CeO_2 除在 465 cm^{-1} 处有一 F_{2g} 模式振动峰外,在 597 cm^{-1} 左右处还有一宽肩峰,此峰是由氧缺位所致^[18],而氧缺位形成的可能原因是介孔 CeO_2 (特别是由萃取获得样品)中存在少量 Ce^{3+} 取代 Ce^{4+} 后所致^[19]。据文献^[20]可知,由于氧缺位能级(由

氧缺位组成)介于 $\text{Ce}4f$ 轨道与 CeO_2 价带之间,导致 m-CeO_2 禁带宽度小于 b-CeO_2 的,因而利于 m-CeO_2 对可见光的吸收。

2.2 光催化性能

在不同 P123 与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 物质的量比值条件下, $110\text{ }^\circ\text{C}$ 水热合成的介孔氧化铈与体相氧化铈对 $0.05\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AO7 光催化降解情况见图 7。据图 7 可知,当 $\text{pH}=5$ 时, m-CeO_2 的光催化降解效率高于 b-CeO_2 ,因为形成介孔后,氧化铈比表面积增加(本研究中采用的 b-CeO_2 比表面积为 $3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),催化剂对光吸收强度提高(详见图 5)。此外,由萃取方法获得的 m-CeO_2 中具有一定浓度的氧缺位,而氧缺位有助于 H_2O_2 在催化剂表面吸附,产生相应活性物种(如 O_2^- , $\text{OH}\cdot$ 等)对 AO7 进行光催化降解^[20]。由于氧缺位带负电,可使空穴向它定向移动,所以对光生电子与空穴的有效分离可起重要作用,从而提高 m-CeO_2 的光催化效率。对比分析图 7 中相关曲线走势可知,随着反应原料中 P123 含量增加,所合成 m-CeO_2 的光催化效率提高。为了解释此现象,本研究对不同物质

图 6 体相与介孔 CeO_2 的 Raman 光谱图Fig.6 Raman spectra of bulk ceria (b-CeO_2) and mesoporous ceria (m-CeO_2)

量比值下所合成样品进行了原位红外实验, 结果详见图 8a。据图 8a 可知, 所有样品在 2 400~4 000

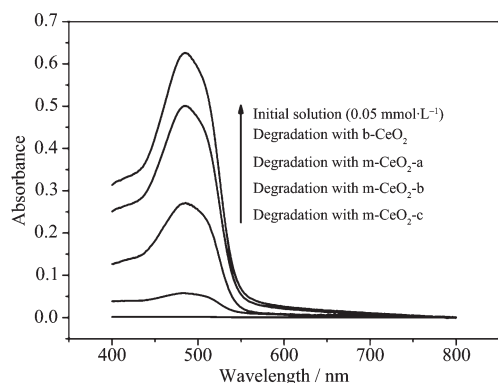


图 7 pH=5 时不同催化剂对 0.05 mmol·L⁻¹ AO7 的光催化降解性能(催化时间: 2 h)

Fig.7 Degradation of 0.05 mmol·L⁻¹ AO7 over different CeO₂ catalysts under daylight irradiation at pH of 5 (catalytic time: 2 h)

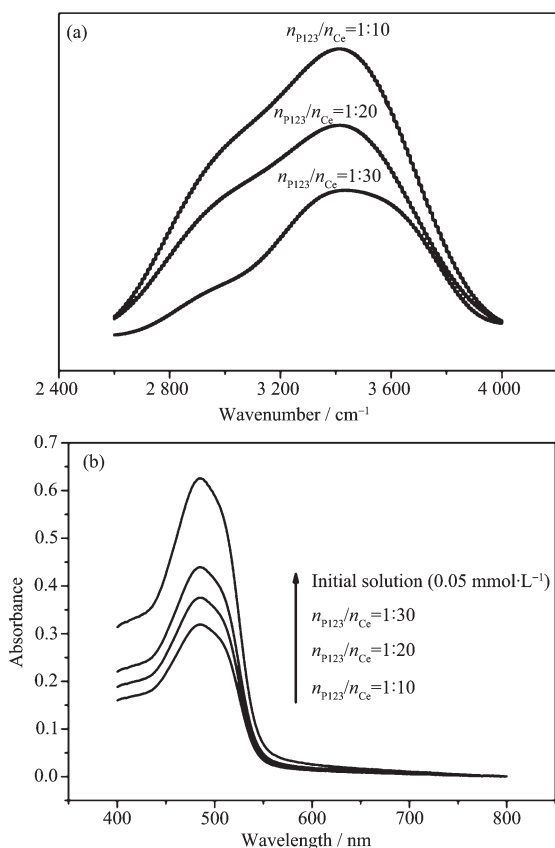


图 8 不同 P123 与 Ce(NO₃)₃ 物质量比值下合成 m-CeO₂ 的原位红外光谱图 (a) 及它们暗反应吸附 AO7 1 h 后的紫外可见光谱图 (b)

Fig.8 *In situ* FT-IR spectra of m-CeO₂ prepared by different molar ratios of P123 to Ce(NO₃)₃ (a), UV-vis spectra of AO7 aqueous solution after adsorption on m-CeO₂ for 1 h (b)

cm⁻¹ 范围内出现吸收峰, 此峰归属于水和材料表面羟基伸缩振动^[21], 由于吸附水在实验前已被除去, 所以此波段内出现的峰主要为 m-CeO₂ 表面上羟基振动所致。当 P123 含量增加, 材料表面羟基浓度相应提高, 在一定条件下对 AO7 吸附量也相应提高(详见图 8b), 所以催化剂光催化效率提高^[14]。为了研究 H₂O₂ 在光催化中的作用, 本研究进行了对照实验(只加 H₂O₂, 不加催化剂, 其它实验条件不变), 结果证明 H₂O₂ 在相同实验条件下对 AO7 无明显催化作用, 与我们前期工作结果相似^[20]。

催化体系酸碱性对催化剂表面羟基性能影响较大, 从而影响光催化降解效率。不同 pH 值对 CeO₂ 光催化效率影响情况见图 9, 据图 9 可知: pH>6.8 时的光催化效率小于 pH<6.8 的; 当 pH 值位于 5~7 之间时, 随着 pH 值增加, 光催化效率降低; 当 pH<5 时, 随着 pH 值减小, 光催化效率也有所降低。出现以上现象的主要原因是: CeO₂ 的等电点为 6.8^[9], 当 pH<6.8 时, 随着 pH 值降低, CeO₂ 表面羟基不断质子化形成 -OH₂⁺, 与 AO7 中的磺酸基(-SO₃⁻)以静电作用相结合, 因而提高催化剂对 AO7 的吸附, 所以光催化效率提高; 而当 pH<5 时, 随着体系酸性增加, AO7 中的磺酸基也可质子化, 削弱催化剂与 AO7 间的静电引力, 导致光催化效率降低。因此, 本研究合成的介孔 CeO₂ 对 AO7 光催化效率的最佳 pH 值为 5。

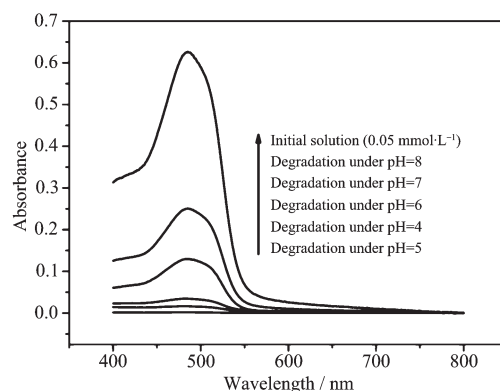


图 9 pH 值对 CeO₂ 光催化效率的影响(催化时间: 2 h)

Fig.9 Effect of pH values on the photocatalytic efficiency of CeO₂ (catalytic time: 2 h)

为了证明 AO7 是被介孔 CeO₂ 光催化降解, 而不是被吸附, 本研究对 AO7、CeO₂ 光催化降解后回收的 CeO₂ 进行了红外光谱分析, 结果见图 10a。据图 10a 可知, 回收 CeO₂ 的相关红外峰与初始 CeO₂ 的基本一致, 并未发现 AO7 的相关特征峰。因此, 红

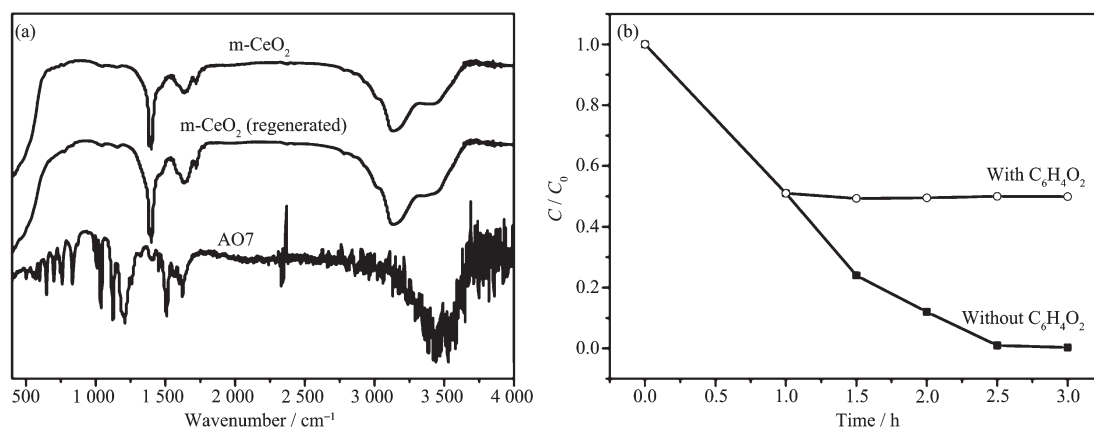


图 10 AO7, m- CeO_2 和光催化后 m- CeO_2 的红外光谱 (a), $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 对 AO7 光催化影响图 (b)

Fig.10 FT-IR spectra of AO7, m- CeO_2 and the regenerated m- CeO_2 (a), effect of $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ on AO7 photocatalytic degradation (b)

外分析表明 AO7 确实是被光催化降解。为了确定光催化活性物种,本研究在催化体系中加入不同活性物种捕获剂,结果表明 1,4-对苯醌(超氧自由基捕获剂)对 AO7 的光催化降解影响较大,具体见图 10b。据此,本研究认为超氧自由基是光催化降解 AO7 的主要活性物种。

3 结 论

通过考察影响介孔 CeO_2 结构及其光催化性能因素(加热方式、加热温度、P123 与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 物质的量比值)可知:水热加热方式有利于 CeO_2 晶体生长,当 P123 与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 物质的量之比为 1:10,在 110 $^{\circ}\text{C}$ 水热下合成的 CeO_2 结构性能较好,表面羟基含量较高,因而光催化效果较佳。由于介孔有利于可见光吸收,所以介孔 CeO_2 在可见光作用下对 AO7 有较好的催化效果。此外,介孔 CeO_2 中形成的氧缺位有利于相关活性物种产生,因而导致光催化效率提高。

参考文献:

- [1] Forgacs E, Cserhati T, Oros G. *Environ. Int.*, **2004**,**30**:953-971
- [2] Li J, Ng D H L, Song P, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**,**23**: 290-298
- [3] HAO Shi-You(郝仕油), DENG Huang-Xiu(邓黄秀), ZHANG Guo-Dong(章国栋). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**:233-240
- [4] Mao J, Lu H B, Habibi D, et al. *Clean-Soil Air Water*, **2015**, **43**:1037-1043
- [5] Dávila-Jiménez M M, Elizalde-González M P, Díaz E G,

- et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**,**166-167**:241-250
- [6] Muthirulann P, Nirmala Devi C, Meenakshi Sundaram M. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**:5945-5957
- [7] Silva A M T, Silva C G, Drazic G, et al. *Catal. Today*, **2009**, **144**:13-18
- [8] Fallah J E, Hilaire L, Romeo M, et al. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**,**73**:89-103
- [9] Ji P, Zhang J, Chen F, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**,**85**: 148-154
- [10] Ji P, Wang L, Chen F. *ChemCatChem*, **2010**,**2**:1552-1554
- [11] Chen F, Shen X, Wang Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2012**,**121-122**:223-229
- [12] Hu S, Zhou F, Wang L, et al. *Catal. Commun.*, **2011**,**12**:794-797
- [13] Ji P, Zhang J, Chen F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**: 17809-17813
- [14] Hao S, Hou J, Aprea P, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, **53**:14617-14622
- [15] Kim S N, Son W J, Choi J S, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**,**115**:497-503
- [16] Yu J C, Wang X C, Fu X Z. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**:1523-1530
- [17] Yoon M, Seo M, Jeong C, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**: 6069-6079
- [18] Keramidias V G, White W B. *J. Chem. Phys.*, **1973**,**59**:1561-1562
- [19] Hao S, Hou J, Aprea P, et al. *Ceram. Int.*, **2016**,**42**:7440-7446
- [20] Hao S, Hou J, Aprea P, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**,**160-161**:566-573
- [21] Pan D, Yuan P, Zhao L, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**:5413-5425