第 34 卷第 5 期 无 机 化 学 学 报 Vol.34 No.5
2018 年 5 月 CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY 834-842

溶剂热法合成 Fe-CeO_2 与 N-Fe-CeO_2 纳米粉体及其光催化性能

黄建平*,[1] 陈 芳[1] 折小梅[1] 王 赫[1] 石惠民[2]
([1]湖南大学,材料科学与工程学院,长沙 410082)
([2]湖南大学,物理与电子科学学院,长沙 410082)

摘要: 采用溶剂热法合成了不同 Fe 掺杂含量的 Fe-CeO_2 纳米粉体及不同氮源掺杂的 N-10%Fe-CeO_2 ($n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ce})$=10%) 纳米粉体。利用 TEM、XRD、XPS、Raman 和 UV-Vis 等技术对其微观结构与形貌进行了表征,并通过降解亚甲基蓝溶液对其光催化性能进行了研究。结果表明,Fe 掺杂可以提高 CeO_2 的光催化性能,以 10%Fe-CeO_2 催化效率最高,对亚甲基蓝的降解率从纯 CeO_2 的 67%提高到 95%。而 N 的掺杂可调节 10%Fe-CeO_2 催化性能。以浓氨水为氮源的 N-10%Fe-CeO_2($NH_3\cdot H_2O$-N-10%Fe-CeO_2)的降解率可进一步提高到 97%,并且具有较好的稳定性,经 5 次循环使用,对亚甲基蓝的光催化降解率仍高达 89%。CeO_2 催化活性的提高主要由于掺杂 Fe 和 N 改变了 CeO_2 的晶体结构与能带结构,促进了光生电子与空穴的产生与催化反应。

关键词: 掺杂; CeO_2; 溶剂热法; 光催化
中图分类号: TB321 **文献标识码**: A **文章编号**: 1001-4861(2018)05-0834-09
DOI:10.11862/CJIC.2018.092

Solvothermal Synthesis and Photocatalytic Property of Fe-CeO_2 and N-Fe-CeO_2

HUANG Jian-Ping*,[1] CHEN Fang[1] SHE Xiao-Mei[1] WANG He[1] SHI Hui-Ming[2]
([1]*School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha* 410082, *China*)
([2]*School of Physics and Electronic, Hunan University, Changsha* 410082, *China*)

Abstract: Fe-CeO_2 nanopowders with different dopant contents and N-10%Fe-CeO_2 ($n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ce})$=10%) nanopowders using different N-including original materials were synthesized by solvothermal method. The morphology and structure of the nanopowders were analyzed by TEM, XRD, XPS, Raman and UV-Vis spectrometer. The photocatalytic activity was investigated by degrading methylene blue (MB) solution. The results show that the photocatalytic property of CeO_2 can be improved by Fe doping. The photocatalytic efficiency reaches the highest for 10%Fe-CeO_2, which improve the degradation rate of pure CeO_2 from 67% to 95%. N doping can adjust the photocatalytic property of 10% Fe-CeO_2. Using concentrated ammonia as N-including original material, the degradation rate of $NH_3\cdot H_2O$-N-10%Fe-CeO_2 can be further increased to 97%. Moreover, $NH_3\cdot H_2O$-N-10%Fe-CeO_2 catalyst has excellent performance stability. The photocatalytic degradation rate of MB still remains 89% when the catalyst undergoes 5 recycles usage. The enhanced photocatalytic efficiency can be attributed to the changes of the phase structure and energy band of CeO_2 by doping Fe and N, which contribute the production of electrons and holes and their catalytic reaction.

Keywords: doping; CeO_2; solvothermal; photocatalysis

收稿日期:2017-09-29。收修改稿日期:2018-01-19。
国家自然科学基金(No.51602100)、中国博士后基金(No.2015M572243)和中央高校基本科研业务费资助。
*通信联系人。E-mail:hjphit_1983@163.com

0 引　言

近年来,随着工业技术的发展,人民生活水平逐步提高,但环境污染问题也日益严峻。光催化技术是利用光能治理有机污染物、无机污染物和制取氢等的一门新兴技术,引起了学者的广泛关注。目前,除了技术相对成熟并且已获广泛应用的 TiO_2 外,新型光催化剂也不断被开发出来。其中,CeO_2 由于具有良好的催化活性和稳定性,较高的氧化还原性能(Ce^{3+}/Ce^{4+}),且成本低、无毒等特点,在光催化领域的应用前景已倍受关注[1-3]。与 TiO_2 的宽禁带,太阳能利用率低,量子效率低等缺点类似[4],CeO_2 的禁带宽度约 3.2 eV[5],通常只吸收 400 nm 以下的紫外光,而不能充分利用太阳光中能量集中的可见光。因此唯有降低 CeO_2 的带隙宽度,使其光响应范围延伸至可见光区才能从根本上提高 CeO_2 光催化活性。掺杂是提高 CeO_2 光催化活性的有效途径之一,通过适当的掺杂,在 CeO_2 带隙中引入杂质能级以减小其带隙宽度。目前通过掺杂改善 CeO_2 光催化性能的报道可分为 2 种:一种是掺杂过渡金属和稀土元素,如 Fe、Co、Y、La 等[5-12]。Wang 等[7]采用水热法、共沉淀法和溶剂热法 3 种方法合成了 Fe 掺杂 CeO_2 纳米片,发现在 100~175 ℃的水热合成的 Fe 掺杂 CeO_2 对二氯乙烷的光催化性能最好,而 175~350 ℃高温合成条件下,溶剂热法制备 Fe 掺杂 CeO_2 催化性能更佳。袁强等[8]采用溶胶–凝胶法和浸渍法制备了 Fe/CeO_2 固体催化剂,用来催化刚果红,其最高催化效率达 96%。Arul 等[9]采用溶剂热法合成了 Fe 掺杂 CeO_2,证实了其对亚甲基蓝的降解率得到提高,但并未指出 Fe 的最佳掺杂量。他们还合成了 Co 掺杂 CeO_2,结果证明 Co-CeO_2 对偶氮染料的光催化性能良好[10]。Liyanage 等[5]在 CeO_2 中掺杂不同含量的 Y,发现随着 Y 含量的增加,对靛蓝胭脂红、罗丹明 B 的光催化降解性能都逐步提高。另一种是掺杂非金属元素,如 N、C 等[13-19]。顾明杰等[14]以三乙醇胺为氮源,通过溶剂热法成功制备氮掺杂纳米 CeO_2,并且发现氮掺杂 CeO_2 对酸性橙的降解率高达 93.9%。Mao 等[15]以乙二胺为氮源,通过蒸馏回流法成功将氮掺入 CeO_2,通过可见光催化分解亚甲基蓝溶液,发现 CeO_2 掺杂 4%氮时光催化活性最好。Wu 等[16]以浓硝酸为氮源,采用溶剂热法将氮掺入 CeO_2,结果显示掺氮 CeO_2 对罗丹明 B 的降解率是纯 CeO_2 的 12.6 倍。翦立新等[19]利用微波等离子技术结合溶胶凝胶法制备了 Fe^{3+}-N-CeO_2,发现当掺 Fe 量为 0.1%时,Fe^{3+}-N-TiO_2 具有最好的催化活性,而 N 掺杂进一步增强了对可见光的利用率。因此,通过适当的方式,掺杂适量的过渡金属、稀土金属或非金属元素,在一定程度上可提高 CeO_2 的光催化性能。但由于金属元素与非金属元素在 CeO_2 晶格中掺杂位置不相同,对光催化性能的提高机制也不相同。

因此,为了考察金属与非金属元素共同掺杂对 CeO_2 光催化性能的协同效果,本文以 $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 为铈源,$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ 为铁源,制备了不同含量 Fe 掺杂 CeO_2(Fe-CeO_2),并用不同含氮溶剂为氮源,制备了不同氮源的 N-10%Fe-CeO_2 纳米粉体,并考察了其在模拟太阳光照条件下对有机污染物亚甲基蓝(MB)的光催化降解性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂

所用的化学试剂主要有六水合硝酸铈 (威海佰德信新材料有限公司,分析纯,>98%),九水合硝酸铁(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,分析纯,>98%),乙二醇(国药集团化学有限公司,分析纯,>99%),浓氨水(成都市科龙化工试剂厂,分析纯,24%~26%),尿素(天津市恒兴化学试剂制造有限公司,分析纯,>99%),三乙醇胺(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,分析纯,>98%),二乙醇胺(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,分析纯,>99%),亚甲基蓝(天津市恒兴化学试剂制造有限公司,指示剂,>98%)。氢氧化钠(天津市进丰化工有限公司,分析纯,>98%)。

1.2 样品的制备

1.2.1 Fe-CeO_2 催化剂的制备

以 $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 为铈源,乙二醇为溶剂,采用溶剂热法制备了不同掺杂含量的 Fe-CeO_2 纳米粉体。首先按照总物质的量为 0.01 mol,且 $n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ce})$=0%,5%,10%,15%分别计算出 $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ 的质量。先将 $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 溶解于 35 mL 乙二醇搅拌至溶解后,再加入对应的 $Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$,再搅拌 30 min 至充分溶解,再加入 5% NaOH 溶液,调节其 pH 值为 9~10,继续搅拌 30 min。将溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中,在 180 ℃的马弗炉中反应 24 h。然后随炉冷却至室温,取出生成的沉淀,用去离子水和乙醇溶液

反复洗涤数遍，离心分离后放入 70 ℃干燥箱中干燥。最后将干燥好的粉体 500 ℃煅烧 2 h，即得到不同物质的量比的 Fe-CeO_2 纳米粉体。

1.2.2 N-Fe-CeO_2 催化剂的制备

以 $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 为铈源，$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ 为铁源，三乙醇胺(TEA)，氨水，尿素(urea)，二乙醇胺(DEA) 为氮源，按上述 $n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ce})$=10%制备出 N-10%Fe-CeO_2 粉体。首先称取 4 份 3.9 g 的 $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 溶于 30 mL 乙二醇中，再分别加入 0.404 g 的 $Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$，搅拌 30 min 至完全溶解混合，分别加入 10.7 mL 的三乙醇胺，12 mL 浓氨水，4.8 g 尿素，7.7 mL 二乙醇胺，继续搅拌 30 min 使其充分混合，将溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中，在 180 ℃的马弗炉中反应 24 h。样品的洗涤、干燥与煅烧过程与 Fe-CeO_2 粉体一致。样品分别标记为 TEA-N-10% Fe-CeO_2，$NH_3\cdot H_2O$-N-10% Fe-CeO_2，Urea-N-10%Fe-CeO_2，DEA-N-10%Fe-CeO_2。

1.3 样品的表征

采用 D/Max2500 型 X 射线衍射仪(XRD)分析了样品的物相成分，管电压为 40 kV，电流为 10~450 mA，靶材为铜靶(λ=0.154 nm)，扫描范围为 20°~80°；采用 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)观察了样品的微观形貌，加速电压 200 kV；采用 ORIUS SC1000 能量散射 X 射线光谱分析仪(EDS)分析了样品的元素分布状态。采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS)对样品的表面化学状态进行了分析，X 射线光源为 200 W 单色 Al $K\alpha$ 射线；采用 LabRAM-010 激光拉曼光谱仪对样品进行拉曼分析，激发波长为 532 nm；采用 Agilent Cary 300 紫外-可见分光光度计(UV-Vis)测试固体样品的吸光度。

1.4 粉体的光催化性能及循环使用性能测试

取 50 mg 光催化剂分散于 50 mL 浓度为 10 $mg\cdot L^{-1}$ 的亚甲基蓝(MB)溶液，先在搅拌作用下暗反应 30 min，以达到吸附脱附平衡。然后将溶液置于氙灯(PLS-Microsolar 300 W)下照射，持续不断电磁搅拌，光源距溶液表面 10 cm，光功率密度约为 2 000 $mW\cdot cm^{-2}$。每隔 30 min 取样，离心分离得上清液，用 TU-1901 紫外可见分光仪测试溶液在最大吸收波长 664 nm 的吸光度。由于吸光度与溶液浓度成正比，遵循朗伯-比尔定律，因此可用吸光度 A/A_0 来表示溶液的浓度变化 C/C_0，从而评价光催化剂的催化效应。A，C 分别为反应时间为 t 时的吸光度值和溶液浓度，A_0，C_0 分别为暗反应前的吸光度值和溶液浓度。

将每次光催化试验后的催化剂，离心分离进行回收，使用去离子水反复洗涤多次，烘干后再次测试其光催化性能。如此多次循环测试，以验证光催化剂在循环使用时的催化性能的稳定性。

2 结果与讨论

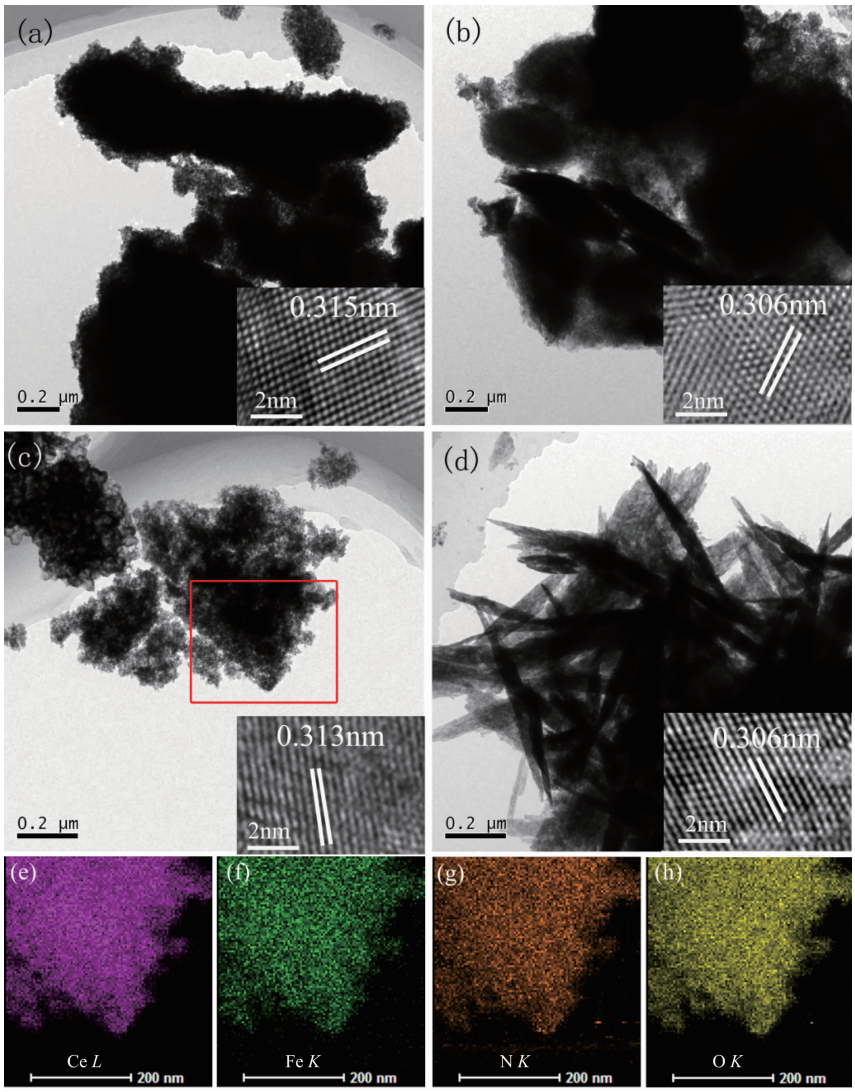
2.1 TEM 分析

图 1 (a~d) 分别为纯 CeO_2、10%Fe-CeO_2、$NH_3\cdot H_2O$-N-10%Fe-CeO_2 和 Urea-N-10%Fe-CeO_2 的 TEM 图片。从图中可以看出当添加 NaOH 为沉淀剂，无氮源时，所得纳米颗粒具有较强的团聚性。而浓氨水为氮源时，所获粉体分散较好，许多粉体堆积形成中空薄壁泡沫状，而以尿素为氮源时，所获粉体表现为无序的草叶状。CeO_2 基材料的形貌对生长环境非常敏感，目前已合成了大量形貌各异的 CeO_2 粉体[20]。本实验中掺杂 CeO_2 形貌主要受 pH 值变化，氮源的特性及与溶剂的共同作用。根据其高分辨插图，测量了其晶面间距为 0.306~0.315 nm 之间，对应于萤石结构 CeO_2 的(111)面。说明纳米颗粒的表面主要是以密排面(111)面为主。对 $NH_3\cdot H_2O$-N-10%Fe-CeO_2 粉体进行了 EDS 能谱分析，发现 N、Fe 在粉体中的分布比较均匀，也证明了 N、Fe 在粉体中均匀掺杂。图 1(e~h)分别为图 1(c)中框内区域的 Ce、Fe、N 和 O 等元素的分布图。可以看出这些元素在粉体中均已存在且分布比较均匀。说明 Fe、N 等元素已均匀掺杂进入了 CeO_2 晶格中。

2.2 XRD 分析

利用 X 射线衍射仪对掺杂 Fe、N-Fe 的样品的晶体结构进行了分析，如图 2 所示。图 2(a)为不同含量 Fe 掺杂 CeO_2 的 XRD 图。图中的衍射峰均表现为 CeO_2 的立方萤石结构的特征峰 (PDF No.34-0394)。图中没有其它特征峰，表明掺杂的 Fe 已全部进入 CeO_2 晶格。随着掺杂 Fe 含量的增加，衍射峰的位置向高衍射角方向逐渐移动，说明掺杂使得其晶格常数减小。图 2(b)为 10%Fe-CeO_2 中加入了不同氮源合成的样品的 XRD 图，其衍射峰同样均表现为 CeO_2 萤石结构的特征峰。衍射峰的位置，半高宽等外形特征基本相似。利用 Scherrer 公式和(111)、(200)、(220)、(311)的衍射峰的参数计算了晶粒尺寸，即：

$$D=k\lambda/(B\cos\theta) \quad (1)$$



Insets in (a~d) show the interplanar spacing distance of the samples

图 1　(a)纯 CeO_2、(b)10%Fe-CeO_2、(c) $NH_3 \cdot H_2O$-N-10%Fe-CeO_2 和(d)Urea-N-10%Fe-CeO_2 的 TEM 图;(e~h)分别为图 1(c)中红框内的 Ce、Fe、N、O 的元素分布图

Fig.1　TEM images of (a) pure CeO_2, (b) 10%Fe-CeO_2, (c) $NH_3 \cdot H_2O$-N-10%Fe-CeO_2 and (d) Urea-N-10%Fe-CeO_2; (e~h) Elements distribution of Ce, Fe, N and O for the area in frame in Fig.1(c)

式中,k 为谢乐常数，取值 0.89;λ 为入射 X 射线波长，取值为 0.154 nm;θ 为衍射角;B 为实测样品衍射峰半高宽度。利用布拉格衍射定律和面心立方结构晶面间距的计算公式计算了晶体的晶格常数,如表 1 所示。晶格常数随着掺杂 Fe 含量的增加不断减小,主要是由于半径较小的 Fe^{3+}(65 pm)取代了半径较大的 Ce^{4+}(97 pm)的位置。而不同的氮源对其氧化铈的晶格常数影响较小,主要是由于 N^{3-}(146 pm)离子半径与 O^{2-}(140 pm)半径接近。晶粒尺寸的变化不大,为 10~12 nm 之间。说明这种合成方法对晶粒尺寸分布的可控性强。

表 1　样品的晶格常数与晶粒尺寸

Table 1　Lattice constants and grain sizes of the samples

Samples	Lattice constant / nm	Grain size / nm
Pure CeO_2	0.542 040	12.75
5%Fe-CeO_2	0.541 640	11.30
10%Fe-CeO_2	0.540 915	10.48
15%Fe-CeO_2	0.539 761	10.05
TEA-N-10%Fe-CeO_2	0.539 805	10.20
$NH_3 \cdot H_2O$-N-10%Fe-CeO_2	0.538 960	10.73
Urea-N-10%Fe-CeO_2	0.540 668	10.90
DEA-N-10%Fe-CeO_2	0.539 798	10.30

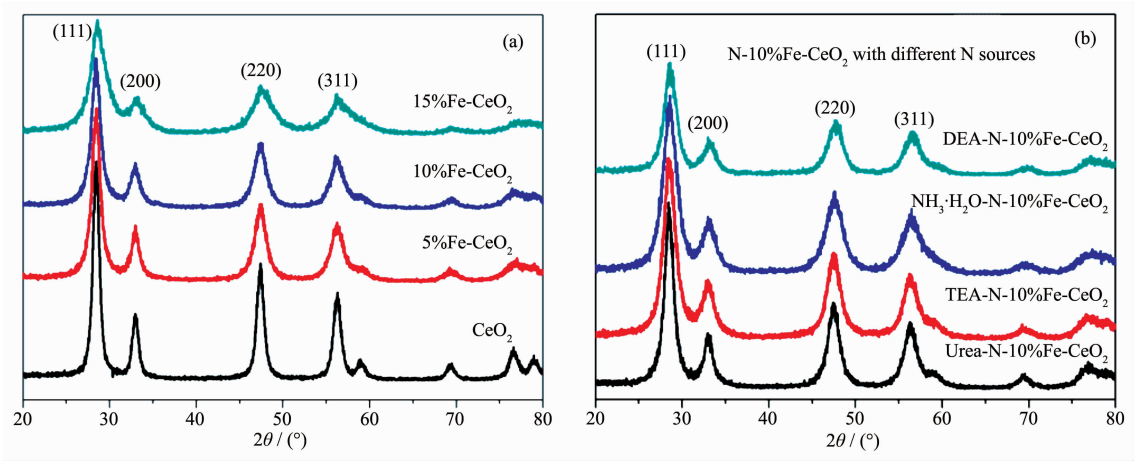


图 2 Fe-CeO_2(a)与 N-10%Fe-CeO_2(b)的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Fe-CeO_2 (a) and N-10%Fe-CeO_2 (b)

2.3 XPS 分析

图 3 为 $NH_3\cdot H_2O$-N-10% Fe-CeO_2 与 10% Fe-CeO_2 中 Fe2*p*、Fe3*p* 和 N1*s* 的 XPS 高分辨图谱。采用软件 XPSpeak4.1 对 Fe2*p* XPS 图谱进行分峰处理,如图 3(a)所示。711.4 和 717.4 eV 分别为 $Fe2p_{3/2}$ 的主峰及卫星峰;724.4 和 733.2 eV 分别为和 $Fe2p_{1/2}$ 是结合能主峰及卫星峰。卫星峰的强度比主峰强度高说明 Fe 进入 CeO_2 晶格后,Fe 与 Ce 之间存在着很强的相互作用。图 3 (b) 显示了 Fe3*p* 的位置约为 55.6 eV,主要对应为 Fe^{3+}[21]。图 3(c)中 399.2 和 402.9 eV 分别代表 N 在 CeO_2 晶格中和吸附的 N_2 的结合能峰[18-19]。通过对比,容易看出,浓氨水掺杂后,CeO_2 晶格中成功掺杂了一定量的 N。根据各元素结合能峰可估算出 10%Fe-CeO_2 中 $n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ce})$=9.2%,$NH_3\cdot H_2O$-N-10%Fe-CeO_2 中 $n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ce})$=5.9%,$n_N/(n_O+n_N)$=0.9%。

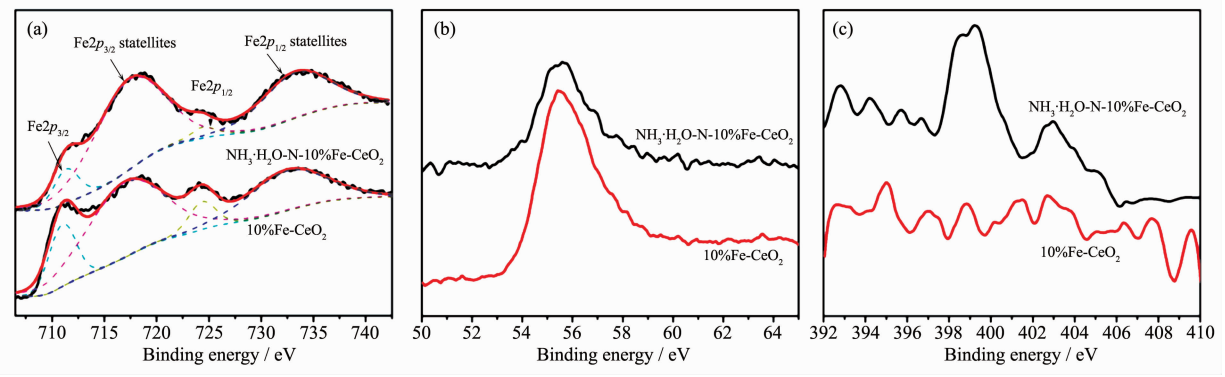


图 3 $NH_3\cdot H_2O$-N-10%Fe-CeO_2 及 10%Fe-CeO_2 的 Fe2*p* (a)、Fe3*p* (b)和 N1*s* (c) 的 XPS 图谱

Fig.3 Fe2*p* (a), Fe3*p* (b) and N1*s* (c) XPS spectra of $NH_3\cdot H_2O$-N-10%Fe-CeO_2 and 10% Fe-CeO_2

2.4 Raman 分析

图 4 显示了不同含量 Fe 掺杂 CeO_2 与不同氮源的 N-10%Fe-CeO_2 的 Raman 图谱。纯 CeO_2 的 Raman 图谱在 462.4 cm^{-1} 处存在一个 F_{2g} 模式振动峰。随着掺杂 Fe 含量的增加,F_{2g} 峰的位置稍有红移,强度也逐渐降低,随着掺杂 Fe 含量的增加,极化率逐渐降低,以致当 Fe 掺杂含量达到 15%时,其 F_{2g} 近乎消失。N 掺杂也对 F_{2g} 峰的位置和强度也有明显的影响,如图 4(b)所示。这说明 Fe、N 的掺杂改变了 CeO_2 晶格中 Ce-O 键的键能和原子间距,导致电子云发生了迁移。同时,Fe、N 的掺杂也对晶格的极化率发生变化。另外,Raman 图谱在 550~600 cm^{-1} 之间还存在一个比较宽的峰,此峰的形成反应了晶体中的氧空位浓度的变化[22-23]。

2.5 紫外–可见光谱分析

图 5(a,b)分别为不同物质的量分数的 Fe 掺杂 CeO_2 和不同氮源 N-10%Fe-CeO_2 的紫外–可见光漫反射光谱图。可见纯 CeO_2 的吸收带边在 400 nm 附近垂直陡峭, 而掺杂 Fe 以后, 吸收带发生明显红移,吸收带边扩展到可见光波段,缓慢降低。N 的掺

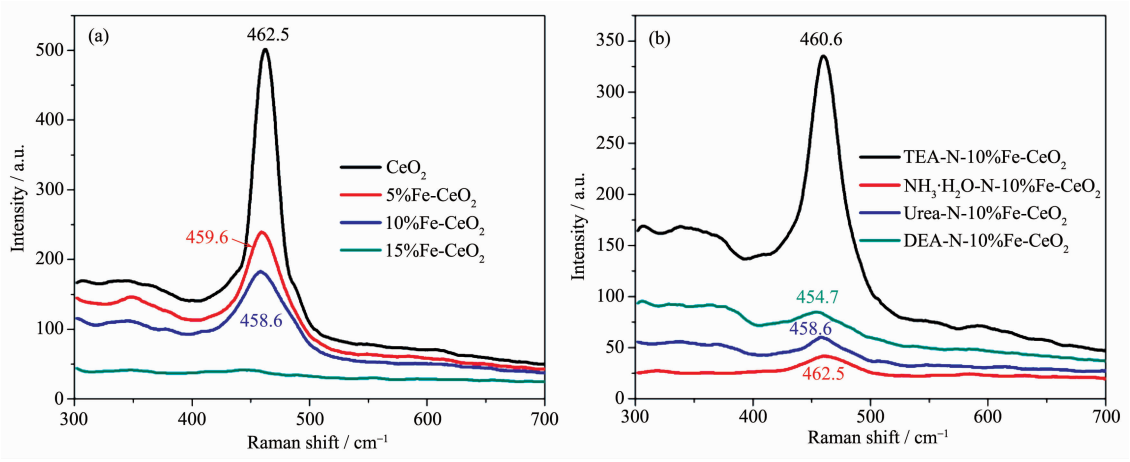


图 4　(a)Fe-CeO_2 与(b)N-10%Fe-CeO_2 的 Raman 图谱

Fig.4　Raman spectra of (a) Fe-CeO_2 and (b) N-10%Fe-CeO_2

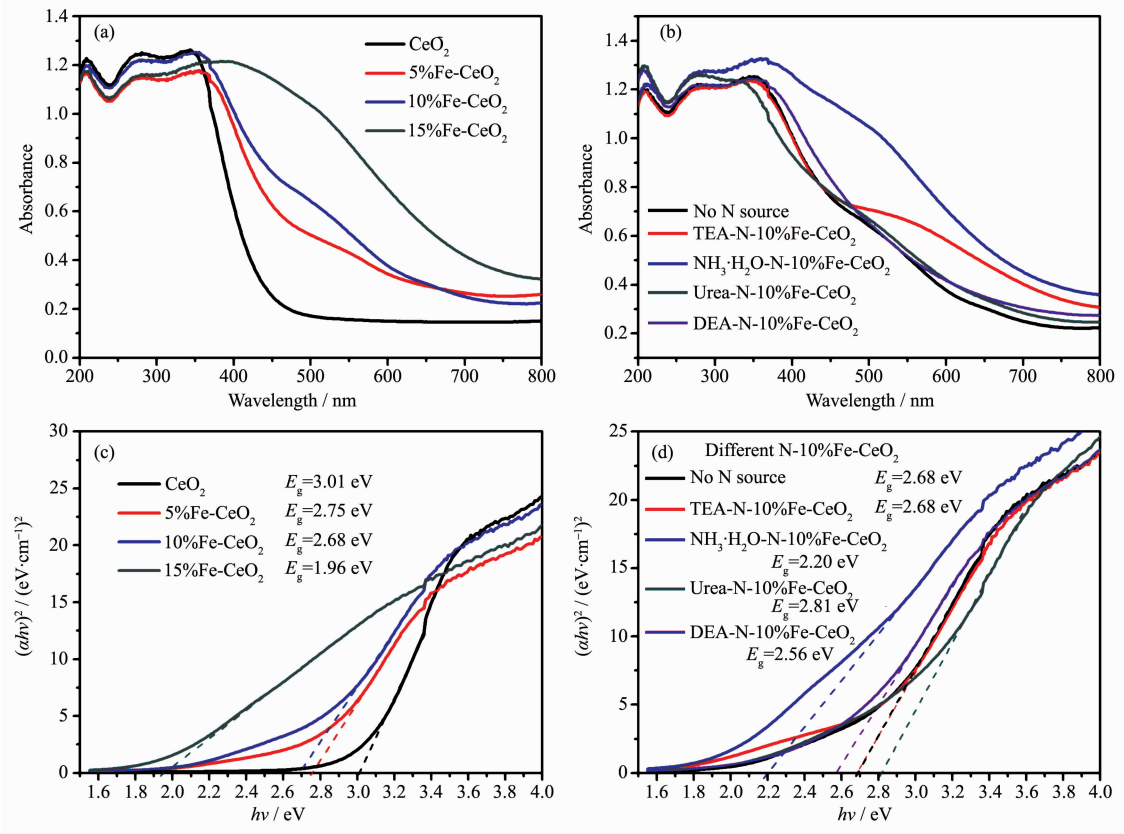


图 5　不同 Fe 含量的 Fe-CeO_2(a)与不同氮源 N-10%Fe-CeO_2(b)的 UV-Vis 吸收图及$(\alpha h\nu)^2$~h 关系图(c, d)

Fig.5　UV-visible spectroscopy of Fe-CeO_2 (a) and N-10%Fe-CeO_2(b) and their $(\alpha h\nu)^2$~h plots (c, d)

杂对 10%Fe-CeO_2 有不同程度的影响，以浓氨水做氮源时扩展最大。利用半导体材料带隙计算公式：

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (2)$$

式中，α 为吸光系数；h 为普朗克常数；ν 为光的频率；A 为半导体材料的常数；E_g 为半导体的禁带宽度；n 为常数，通常材料带宽为直接型的 n 取 1，间接型的 n 取 4。氧化铈属于直接型带宽材料，因此 n 取 1。作$(\alpha h\nu)^2$~$h\nu$ 关系曲线，如图 5(c,d)所示。曲线的切线与横坐标的截距即为该材料的带隙宽度 E_g。从图中可见，随着掺杂 Fe 含量的增加，带隙宽度逐渐变小。据文献[24]报道，Fe 掺杂使得导带宽度增加，导带底下移，并且在导带底附近形成了一个局域能级，在原来的禁带中也产生一个杂质能级，从而导致了禁带宽度变窄。而 N 的掺杂对 10%Fe-CeO_2 的

能带结构也有一定的微调作用,主要影响了其对可见光的吸收(图 5(b))。浓氨水做 N 源时带隙宽度降低至 2.20 eV,而尿素做氮源时,带隙宽度反而升高至 2.81 eV。这说明不同的氮源掺杂对晶体的电子结构起到非常重要的影响。N 掺杂进入 CeO_2 晶格中,取代了 O 的位置。N 比 O 更容易失去电子,因此降低了导带能级的高度。N 的 2*p* 电子层与周围 O 的 2*p* 电子层形成杂化,在价带顶部产生新的杂质电子轨道,缩小了禁带宽度,从而促进了光生电子与空穴的产生。

2.6 光催化性能分析

图 6 为亚甲基蓝溶液在氙灯的照射下的光催化降解浓度变化曲线。可见在 Fe-CeO_2 样品中,以 10%Fe-CeO_2 的样品催化效率最高,掺杂 Fe 含量增加到 15%后,催化速度反而有所减弱。但最终 Fe-CeO_2 的降解率都在 95%左右。而纯 CeO_2 在同样条件下对亚甲蓝的降解率只有 67%。掺杂 N 以后,10%Fe-CeO_2 的催化速率和催化效果产生了不同的变化。以浓氨水和二乙醇胺做氮源时,催化速度进一步提高,最终降解率达到 97%。而尿素做氮源时反而使得其催化效果有所降低。这显然与 N 掺杂后,其禁带宽度的改变密切相关。禁带宽度越窄,可吸收的紫外线和可见光越多,产生的光生电子–空穴对越多,催化降解亚甲基蓝速度越快,最终降解率也越高。由于 Fe^{3+}具有未填满的 *d* 层电子轨道,容易捕获光电子成为 Fe^{2+},也可捕获空穴成为 Fe^{4+}。因此当 Fe 掺杂含量较低时,可成为光生电子或空穴的陷阱,促进光生载流子的分离,从而起到提高催化性能的作用。然而当 Fe 掺杂含量过高,Fe 可能会成为光生电子与空穴的复合中心,虽然禁带宽度变得更小,但其催化速率反而会降低[18-19]。氮掺杂后,N2*p* 轨道与 O2*p* 轨道在导带底部形成杂化轨道,产生杂质能级,降低了导带能级高度,同时也在价带顶部形成局部能级[17]。但由于掺杂的氮源不同,N 的掺杂含量和掺杂状态不同导致活性点数量和活性点的催化能力不一样,导致其催化性能也有所不同。掺杂 Fe 和 N 对 CeO_2 电子结构的改变和相应的催化机理可用图 7 表示。不同的掺杂效应对 10% Fe-CeO_2 的能带结构产生了不同的影响,从而影响了其最终的催化效果。Fe 与 N 掺杂逐渐降低了导带的高度,并且在导带底或价带顶部形成局域能级,或在带隙中形成杂质能级,从而促进了光生电荷的产生。

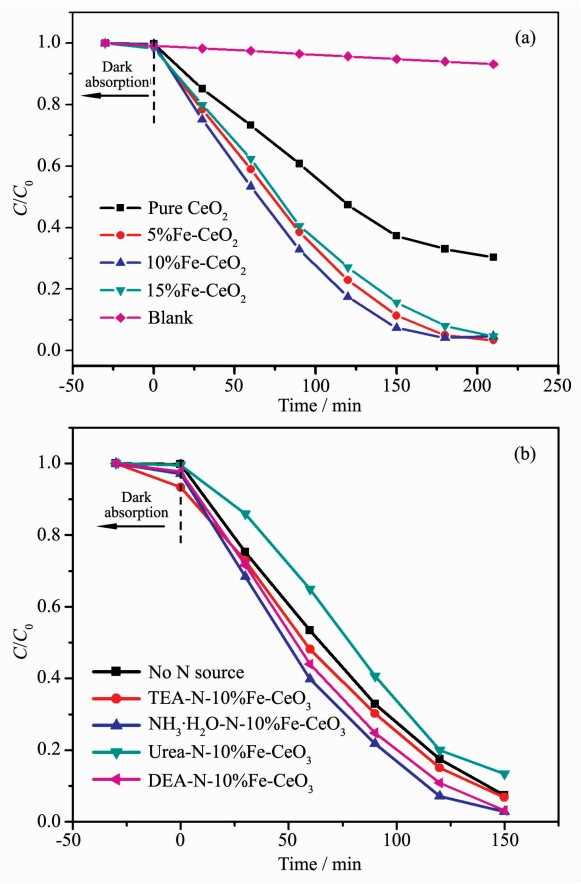


图 6 CeO_2 和不同含量 Fe 掺杂的 Fe-CeO_2 (a)及不同氮源 N-10%Fe-CeO_2 (b)作催化剂的光催化降解亚甲基蓝溶液性能

Fig.6 Photocatalytic degradation of methylene blue solution with pure CeO_2 and Fe-CeO_2 as catalystic agents (a) and different nitrogen source N-10%Fe-CeO_2 as catalytic agents (b)

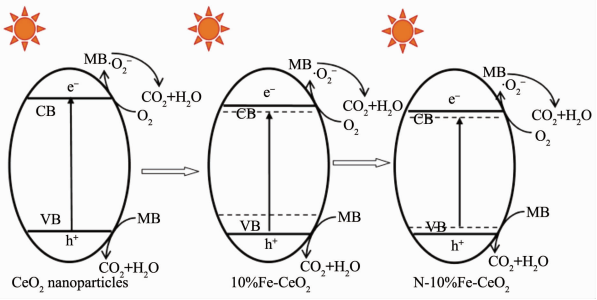


图 7 CeO_2、10%Fe-CeO_2 和 N-10%Fe-CeO_2 的催化机理示意图

Fig.7 Schematic diagram of catalytic mechanism of CeO_2, 10%Fe-CeO_2 and N-10%Fe-CeO_2

2.7 光催化剂的循环使用性能

图 8 为 $NH_3·H_2O$-N-10%Fe-CeO_2 的循环使用的降解率结果(每次光催化时间为 210 min)。降解率随

着使用次数的增加,略有降低。经过 5 次使用后,光催化剂在 210 min 内对亚甲基蓝的降解率仍有 89%,表明催化剂的光催化性能具有良好的稳定性。图 8(b)对比了 5 次循环使用后的催化剂与制备态的催化剂的 XRD 图,并没有发现有明显变化。说明催化剂在使用前后结构没有改变,也几乎没有吸附其它物质。因此,$NH_3·H_2O$-N-10%Fe-CeO_2 的光催化性能总体上比较稳定。在循环使用过程中,降解率有所下降的原因可能是催化剂在回收再利用过程中发生了微量的质量损失。

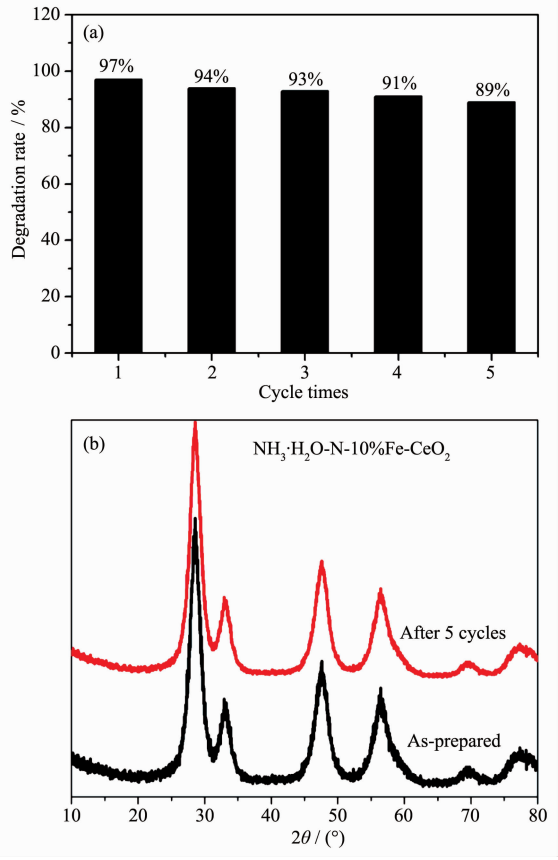


图 8　(a) $NH_3·H_2O$-N-10%Fe-CeO_2 催化剂对亚甲基蓝溶液的降解率与循环使用次数的关系; (b)循环使用前后的 XRD 对比图

Fig.8　(a) Relationship of photocatalytic degradation rate of methylene blue solution and use time with $NH_3·H_2O$-N-10%Fe-CeO_2 as catalytic agent; (b) XRD patterns comparison for as-prepared and after 5 cycles photocatalysis

3　结　论

本文采用溶剂热法合成了不同 Fe 掺杂含量的 Fe-CeO_2 纳米粉体及不同氮源掺杂的 N-10%Fe-CeO_2 纳米粉体,并对其光催化性能进行了研究。可得到以下结论:

(1) Fe 掺杂引起晶格畸变,形成反应活性中心,产生杂质能级,降低禁带宽度。10%Fe-CeO_2 的催化速率最高, 将纯 CeO_2 对亚甲基蓝的降解率从 67% 提高到 95%。

(2) 掺杂过量 Fe 时,Fe 会成为光生电子与空穴的复合中心,从而降低光生载荷的量子效率,降低其催化活性。

(3) 不同氮源掺杂对 10%Fe-CeO_2 的生长形貌具有重要影响,其中以浓氨水为氮源掺杂形成中空薄壁状 N-10%Fe-CeO_2 粉体的禁带宽度最小, 对亚甲蓝溶液的降解效率可提高到 97%。

(4) 以浓氨水为氮源制备的 N-10%Fe-CeO_2 催化剂具有较好的性能稳定性。经 5 次循环使用,对亚甲基蓝溶液的光催化降解率仍高达 89%。

参考文献:

[1] SU Lin-Feng(苏琳峰), GONG Jin-Feng(巩金峰), MENG Fan-Ming(孟凡明). *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*(合成化学研究), **2016**,**4**(4):29-37

[2] QI En-Lei(齐恩磊), MAN Li-Ying(满丽莹), WANG Sun-Hao(王孙昊), et al. *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报), **2011**,**25**(2):219-224

[3] ZHAO Xiao-Bing(赵晓兵), YOU Jing(游静), LU Xiao-Wang(陆晓旺), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2011**,**26**(2):159-164

[4] WU Jun-Ming(吴俊明), WANG Ya-Ping(王亚平), YANG Han-Pei(杨汉培), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(2):203-210

[5] Liyange A D, Perera S D, Tan K, et al. *ACS Catal.*, **2014**,**4**(2):577-584

[6] WANG Jing-Xin(王敬欣). *J. Chin. Rare Earth Soc.*(中国稀土学报), **2007**,**25**(S1):82-88

[7] Wang W, Zhu Q, Dai Q G, et al. *Chem. Eng. J.*, **2017**,**307**:1037-1046

[8] YUAN Qiang(袁强), JIANG Ling(江玲), LI Hui(李辉), et al. *Journal of Xiamen University: Natural Sciences Edition*(厦门大学学报:自然科学版), **2011**,**50**(1):70-75

[9] Arul N S, Mangalaraj D, Chen P, et al. *Mater. Lett.*, **2011**, **65**:3320-3322

[10]Arul N S, Mangalaraj D, Han J. *Mater. Lett.*, **2015**,**145**:189-192

[11]Xie S L, Wang Z L, Cheng F L, et al. *Nano Energy*, **2017**, **34**:313-337

[12]ZHANG Guo-Fang(张国芳), ZHANG Yang-Huan(张羊换), GE Qi-Lu(葛启录), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal.*(光谱学与光谱分析), **2011**,**31**(12):3315-3318

[13]LI Chang-Quan(李长全), LUO Lai-Tao(罗来涛), XIONG Guang-Wei(熊光伟). *Acta Chim. Sin.*(化学学报), **2010**,**68**(10):1023-1026

[14]GU Ming-Jie(顾明杰), LI Rui-Xing(李锐星), SONG Xiao-Zhen(宋晓贞). *Journal of Ceramics*(陶瓷学报), **2013**,**34**(2):135-138

[15]Mao C J, Zhao Y X, Qiu X F, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**,**40**(3):5633-5638

[16]Wu C L. *Mater. Lett.*, **2015**,**139**:382-384

[17]Ren R K, Zhang M J, Meng J, et al. *Chin. Phys. B*, **2017**,**26**(3):036102

[18]HUANG Dong-Sheng(黄东生), CHEN Chao-Feng(陈朝凤), LI Yu-Hua(李玉花), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**23**(4):738-742

[19]JIAN Li-Xin(翦立新),YIN Xiao-Qiu(殷小秋), XIANG Jian-Nan(向建南), et al. *Journal of Hunan University*: *Natural Sciences Edition*(湖南大学学报:自然科学版), **2006**,**33**(1):79-82

[20]Sun C W, Li H, Chen L Q. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**:8475-8505

[21]Toru Y, Peter H. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**,**254**:2441-2449

[22]Jeyanthi C E, Siddheswaran R, Kumar P, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**(6):8599-8605

[23]Xu B, Zhang Q T, Yuan S S, et al. *Catal. Today*, **2017**,**281**(1):135-143

[24]Tian D, Zeng C H, Fu Y C, et al. *Solid State Commun.*, **2016**,**231/232**:68-79