以橘子皮为碳源合成的 $CeO_2@C$ 及其对酸性染料去除性能

肖忠连# 伍轩逸# 谭贺云# 郝仕油* (浙江师范大学行知学院,生化学院,金华 321004)

摘要:以Ce(NO₃)₃·6H₂O、橘子皮为原料,利用共沉积法制备氧化铈水合物与橘子皮混合物(CeO₂·xH₂O@OPP),通过在N₂中煅烧 CeO₂·xH₂O@OPP获得CeO₂@C复合材料。利用FT-IR、X射线衍射、扫描电镜、拉曼光谱、UV-Vis、X射线光电子能谱、光电流测 试方法对合成材料进行了表征。结果表明,CeO₂@C保留了较多的有机官能团,材料内具有较丰富的氧空穴及碳键,Ce、C、O元 素均匀分布于材料内。光催化实验结果表明,在CeO₂中引入碳有利于光生电子与空穴分离,提高光电流强度及光催化效率, 且CeO₂@C中碳含量对有机染料吸附及光催化效率影响较大。

关键词:橘子皮;碳源; CeO₂@C; 合成; 光催化
中图分类号: TB333; O614.33⁺2
文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)03-0407-08
DOI: 10.11862/CJIC.2022.062

CeO₂@C Synthesized from Orange Peel as Carbon Source and Its Removal Performance for Acid Dyes

XIAO Zhong-Lian[#] WU Xuan-Yi[#] TAN He-Yun[#] HAO Shi-You^{*} (Xingzhi College, College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: Using $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, orange peel as raw materials, aqueous ammonia as precipitant, $CeO_2 \cdot xH_2O@OPP$ was synthesized via co-deposition method, and then $CeO_2@C$ composites were obtained by the calcination of $CeO_2 \cdot xH_2O@OPP$ in N₂. The resulted materials were characterized by FT-IR, X-ray diffraction, scanning electron microscope, Raman spectroscopy, UV-Vis, X-ray photoelectron spectroscopy, and photocurrent techniques. The results showed that Ce, C, O elements were evenly distributed in $CeO_2@C$ with many organic functional groups, abundant oxygen holes, and carbon bonds and that the organic functional groups in $CeO_2 \cdot xH_2O@OPP$, $CeO_2 \cdot xH_2O$, and $CeO_2@C$ were almost similar. The photocatalytic results illustrate that the introduction of C in $CeO_2@C$ is beneficial for the separation of photoelectrons and holes, and thus the improvement of photocurrent and photocatalytic efficiency of organic dyes.

Keywords: orange peel; carbon source; CeO₂@C; synthesis; photocatlysis

众所周知,环境污染是人类面临的棘手问题。 有机染料废水是导致环境污染的主要原因之一,因 为这些染料含有致癌、致畸、致突变的三致有机污 染物。我国是染料生产大国,目前各种染料生产总 量已超过90万吨,占全世界的60%,其中2%左右的 染料在生产过程中流入水体中,造成严重的环境污 染。因此,当务之急是采用合理方法减少有机污染 物排放,降低其在环境中的含量。

收稿日期:2021-07-31。收修改稿日期:2021-11-22。 国家自然科学基金(No.21876158)资助。 #共同第一作者。 *通信联系人。E-mail:sky54@zjnu.cn

研究表明,光催化技术是行之有效的方法,因 为在光催化过程中,会产生具有氧化性的物质如超 氧自由基[1]和羟基自由基[2],对有机染料进行降解, 产生无毒、无害的小分子物质如水和二氧化碳。目 前研究较多的半导体为TiO,及其改性复合物。TiO, 具有无毒、合成工艺相对简单、对紫外光具有较强 吸收等优点,因而在光催化方面具有较广泛的应 用^[3-5]。然而,TiO₂对可见光吸收较少,从而限制其在 实践中的应用⁶⁰。因此,寻求其它半导体势在必行。 由于CeO,对可见光具有潜在吸收,近年来以其为光 催化剂对有机污染物进行降解的研究日益增加[7-9]。 为了提高对可见光的吸收及对有机污染物的吸附 进而提高光催化效率,不同类型的碳物种(活性炭、 石墨烯、C₃N₄)与CeO₂的复合物应运而生^[10-11]。以上 碳材料与CeO,复合后,虽然可提高CeO,的光催化效 率,但它们都是工业成品,存在使用成本较高、碳与 CeO,间成键率较低等问题[12]。因此,寻找可替代碳 源迫在眉睫。最近,Qian等以豆芽为原料,合成了 CeO2碳量子点复合物,研究结果表明该物质的光催 化产氢效率明显高于相应催化剂[13]。除了以豆芽为 碳源,还能利用其它更便宜且易得的生物质为碳 源,制备具有较高光催化效率的CeO,@C复合物吗?

研究表明,橘子皮主要由纤维素、果胶、半纤维 素、木质素、叶绿素等含羟基、羧基官能团的低分子 量碳化物组成,通常是果汁和软饮料工业中的废弃 物,过度积累会造成土地占用,产生有污染的酚类 化合物。有研究报道,可通过一定的化学方法对橘 子皮进行改性,获得多孔结构,提高羟基和羧基相 对含量,进而提高其对有机污染物的吸附能力,使 其成为吸附载体或光催化辅助剂对污水进行处 理^[14-15]。橘子皮是易得的生物质,除具有上述官能 团及功效之外,还是重要的碳源。基于此,本研究 以橘子皮为碳源,合成了CeO₂@C复合物,并对其光 催化性能进行了研究,结果表明该复合物对废水中 的酸性染料具有良好的光催化效率。

1 实验部分

1.1 药品与材料合成

六水合硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O)、氢氧化钠、37% 盐酸、28%NH₃·H₂O、无水乙醇、碘化钾(KI)、对苯二 甲酸(PTA)均为分析纯,购自上海国药试剂有限公 司。酸性橙7(AO7,AR)购自南京化学试剂股份有限 公司。对苯醌(BQ,AR)购自上海谱振生物科技有限 公司。橘子皮为从浙江金华市场上买来的橘子去 果肉后获得。

报

取50g橘子皮,将其用去离子水清洗几次,除去 表面灰尘和其他污染物,在60℃恒温鼓风干燥箱内 干燥24h。烘干后取出,放入500mL烧杯中,向其 中加入200mL无水乙醇,除去橘子皮中的橙皮甙、 香精油和色素等小分子化合物)、200mL0.1mol·L⁻¹ 的NaOH溶液,充分浸泡72h后水洗至中性,放入 60℃恒温鼓风干燥箱。24h后取出研磨成粉末,制 得橘子皮粉末(OPP)。

分别称取 3 份 0.43 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 放入 100 mL 烧杯中,向烧杯中加入 50 mL 去离子水,持续搅 拌 5 min 后向其中分别加入 0.1、0.2、0.3 g OPP,继续 搅拌 30 min 使 OPP 充分分散在 Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶液 中。逐滴滴加 4 mL NH₃·H₂O,继续搅拌 10 min,隔 绝空气放置 6 h 后抽滤,再用去离子水、无水乙醇各 洗 3 遍,放入 60 ℃烘箱 干燥 12 h,即得 CeO₂·xH₂O@OPP,根据加入的 OPP 质量依次命名为 CeO₂·xH₂O@OPP-1、CeO₂·xH₂O@OPP-2、CeO₂·xH₂O@OPP-3。在相同实验条件下,不添加 OPP 时制得 CeO₂·xH₂O。

分别称取CeO₂•xH₂O@OPP-1、CeO₂•xH₂O@OPP-2、 CeO₂•xH₂O@OPP-3各0.1g,放入石英方舟内,再把 石英方舟放入管式炉中,通入N₂驱除O₂,以5℃・ min⁻¹的升温速率升温至600℃,煅烧3h,制得样品, 分别命名为CeO₂@C1、CeO₂@C2、CeO₂@C3。在相同 实验条件下,煅烧未复合OPP的CeO₂•xH₂O即获得 CeO₂。

1.2 样品表征

红外测试在 Nexus670 型傅里叶变换红外光谱 仪上进行,测试条件:光谱范围4000~650 cm⁻¹,分辨 率4 cm⁻¹,扫描累加次数128次。X射线衍射(XRD) 图在 PW3040/60型X射线衍射仪上获得,工作条件 为 Cu Kα(λ=0.154 06 nm),40 kV,40 mA,扫描速度6 (°)·min⁻¹,扫描区间20°~80°。Mapping分布图在日 立公司S-4800场发射扫描电镜(FE-SEM)上获得,工 作电流为10 mA,加速电压为5 kV。Raman光谱在 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,约3 mW)为632.8 nm, 扫描范围为200~700 cm⁻¹。UV-Vis光谱在Nicolet Evlution 500双光束型光谱仪上获得,扫描速率为 240 nm·min⁻¹,扫描范围200~800 nm。X射线光电 子能谱(XPS)实验在Perkin Elmer 公司 PHI-5000 C ESCA型仪器上进行,工作电压为250 W,以Al Kα(E =1 486.6 eV)为激发源。光电流测试在北京完美光 源公司 PLS-SXE300/300UV 型电化学工作站上进 行,以Ag/AgCl为参比电极,Pt电极为对电极。光催 化后溶液中总有机碳量(TOC)在 XPERT-TOC/TN_b总 有机碳分析仪上进行,采用TEIS分析控制软件实现 仪器全自动化操作。

1.3 吸附实验

分别称取含不同 OPP 量的 CeO₂·xH₂O@OPP 各 0.04 g, 置于 40 mL 浓度为 500 mg·L⁻¹、初始 pH 值为 5.23 的 AO7 溶液中, 磁力搅拌, 分别在 1、3、6、10、 20、40、60、90、120 min 处取样 5 mL, 离心分离溶液 和吸附剂, 用 UV-2501PC 型紫外可见光谱仪测定离 心后的上清液(4 mL)在 484 nm 处的吸光度, 根据公 式 1 计算吸附量:

 $Q_i = (c_0 - c_i)V/m$ (1) 式中 $Q_i(mg \cdot g^{-1})$ 为 t 时刻吸附量,若此时达到平衡,则 为平衡吸附量 $Q_e(mg \cdot g^{-1}); c_0(mg \cdot L^{-1})$ 和 $c_i(mg \cdot L^{-1})$ 分别 为吸附前和 t 时刻染料的浓度; V(mL)为溶液的体积; m(g)为吸附材料的质量。

1.4 光催化实验

取 40 mg 光催化剂(CeO₂、CeO₂@C), 放入 40 mL 浓度为 0.2 mmol·L⁻¹的 AO7 溶液中, 暗反应 30 min, 以达到吸附--脱附平衡; 然后向其中滴加 1 mL 30% 的 H₂O₂, 用 300 W 卤钨灯(λ =380~820 nm)作为可见 光源照射溶液, 分别在不同时间下取样, 取样间隔 时间为 5、15、15、15、15 min。取上层清液(5 mL)离 心, 在 AO7 最大吸收波长 484 nm 处检测吸光度, 根 据式 2计算 AO7降解率:

 $\eta = (c_0' - c)/c_0'$ (2) 式中 $c_0' < c$ 分别为光催化前和t时刻AO7溶液的浓度,可根据朗伯-比尔定律 $A = \varepsilon bc(\varepsilon: 吸光系数, b:$ 比色皿宽度, c: AO7溶液浓度)计算。

为了进一步研究 CeO₂@C 催化剂的循环利用价 值,我们对催化剂进行5次重复实验,实验过程中会 因操作问题导致部分催化剂损失,可通过添加相应 量的 CeO₂@C 以保证质量相同。重复实验过程除了 水洗、烘干之外,其他实验操作与上述光催化过程 相同。

2 结果与讨论

2.1 样品结构和性能表征

为了探究 CeO2·xH2O及 CeO2·xH2O@OPP 表面

官能团情况,我们对材料进行了FT-IR分析,结果如 图 1 所示。由图可知,所有材料在 1 037、1 380、 1 624、2 925、3 423 cm⁻¹处均有明显的红外峰。这些 峰的归属如下:479 cm⁻¹处为Ce—O 拉伸振动峰^[16]; 1 624 和 1 037 cm⁻¹附近的峰分别归属于离子化羧 基(—COO⁻)中 C=O 键的对称伸缩振动和多糖的 —C—O—C—振动^[17];1 380 cm⁻¹附近的峰归因为制 备过程中残存的 NO₃^{-[18]};2 925 cm⁻¹处观察到的峰可 认为是 CH、CH₂和 CH₃中的 C—H 伸缩振动所致^[19]; 3 423 cm⁻¹处宽而强的吸收峰对应于 OPP 中纤维素、 果胶、木质素以及材料表面吸收水的 O—H 拉伸振 动^[17]。所有含 OPP 的材料,在1 037、1 624、2 925、 3 423 cm⁻¹处的峰有所加强,且随 OPP 含量增加峰强 度逐渐增加,而在1 380 cm⁻¹处的峰逐渐降低,表明 OPP 与 CeO₂成功复合。



图 1 CeO₂•xH₂O、CeO₂•xH₂O@OPP-1、CeO₂•xH₂O@OPP-2、 CeO,•xH₂O@OPP-3的FT-IR 谱图

Fig.1FT-IR spectra of $CeO_2 \cdot xH_2O$, $CeO_2 \cdot xH_2O$ @OPP-1,
 $CeO_2 \cdot xH_2O$ @OPP-2, $CeO_2 \cdot xH_2O$ @OPP-3

图 2 为 CeO₂、CeO₂@C1、CeO₂@C2 和 CeO₂@C3 的 XRD图。可以看出,上述4种材料的 XRD 图在 2θ 为 28.5°、33.0°、47.4°、56.3°、59.1°、69.4°、76.7°、79.1°处 均出现了明显的衍射峰,分别对应(111)、(200)、 (220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420)晶面,与 CeO₂标 准卡片(PDF No.34-0394)基本一致,表明它们都具有 典型立方萤石相结构。图中没有出现其他杂峰,表 明 OPP 在陈化结晶过程中并未影响 CeO₂的晶形;此 外,在图中并未发现碳的衍射峰,证明碳以非晶态 形式存在。对比 CeO₂、CeO₂@C1、CeO₂@C2 和 CeO₂@C3 的衍射峰可知,随着 OPP 负载量增大,样 品 衍射峰强度逐渐减弱,可能原因是 CeO₂·







Fig.2 XRD patterns of CeO₂, CeO₂@C1, CeO₂@C2, CeO₂@C3

xH₂O@OPP煅烧后,表面包覆的非晶态炭层厚度逐渐增大,使XRD峰强降低。

图 3 是 CeO₂·xH₂O@OPP-1 和 CeO₂@C1 的 FT-IR 谱图。据图可知, CeO₂·xH₂O@OPP-1 经高温煅烧 后,在1054、1612及2922 cm⁻¹附近的峰强度基本 保持不变,证明在 CeO₂@C1中,原有样品中有机官 能团基本未损失。然而,CeO₂@C1中位于1368 cm⁻¹ 附近的峰强度明显减弱,证明样品中 NO₃⁻含量降 低,可能原因是高温煅烧使硝酸根分解。CeO₂@C2 和CeO₂@C3 的红外峰与CeO₂@C1的类似。



图 3 CeO₂•xH₂O@OPP-1和CeO₂@C1的FT-IR 谱图 Fig.3 FT-IR spectra of CeO₂•xH₂O@OPP-1 and CeO₂@C1

图 4 为 CeO₂与 CeO₂@C1 在 1 000~2 000 cm⁻¹间的 Raman 谱图。从图中可以看出, CeO₂@C1 在 1 200~1 800 cm⁻¹区间有 2 个峰,其中位于 1 371 cm⁻¹

附近的D带,是由无序石墨结构或缺陷干涉带边(k 点附近)声子所致;而位于1618 cm⁻¹处的G带与碳 材料中*sp*²原子的面内振动有关^[20]。D带和G带也同 样存在于CeO₂@C2和CeO₂@C3的Raman 谱图中,证 明合成样品中有碳存在,且碳与CeO₂基体形成较强 的结合力。为了对比,对纯CeO₂进行Raman测试, 证明无碳的相关峰出现(图4)。为了进一步证明碳 的存在及合成样品中各元素的分布情况,本研究利 用能量色散X射线光谱(EDS)技术对CeO₂@C1中 Ce、O、C进行Mapping测试,结果见图5。可以看出, C与Ce、O相间分散于合成样品中,且各元素均匀分 布。其它样品中Ce、O、C分布情形与CeO₂@C1中的 类似。



图 4 CeO₂@C1和CeO₂的Raman谱图 Fig.4 Raman spectra of CeO₂@C1 and CeO₂





不同的晶粒尺寸和结晶度会导致 CeO₂光学性 能发生变化。为了探究碳负载后 CeO₂的光学性能, 我们对煅烧后的样品进行了 UV-Vis分析,结果见图 6。由图 6 可知,在紫外区(<400 nm)CeO₂及所有 CeO₂@C 的漫反射光谱中有一个强的吸收带,可能 是 O2p和 Ce4f轨道之间的电荷转移跃迁所致^[21]。对 比CeO₂@C1与CeO₂可以发现,CeO₂@C1在紫外区和可见光区的吸收均有所增强;随着前驱体中OPP含量增加,相应煅烧样品在可见光区的吸收提高,可能原因是煅烧后形成的碳量逐渐增大,增强了对可见光的吸收。然而,随着碳量增加,包覆在CeO₂表面的碳量厚度逐渐增大,导致样品粒径增大、比表面积减小,因而CeO₂@C2和CeO₂@C3在紫外区的吸收低于CeO₂和CeO₂@C1的^[22]。



图6 CeO₂和不同含碳量CeO₂@C的紫外可见 漫反射谱图

Fig.6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of CeO_2 and $CeO_2@C$ with different amounts of carbon

2.2 样品光催化性能测试

为了考察合成样品的光催化性能,本研究以 AO7 为 探 针 染 料,比 较 CeO₂@C1、CeO₂@C2、 CeO₂@C3 和 CeO₂对 0.2 mmol·L⁻¹的 AO7 降解效果, 结果见图 7。据图可知,光催化反应 50 min 后, CeO₂、CeO₂@C1、CeO₂@C2 和 CeO₂@C3 对 AO7 的降







Fig.7 Photocatalytic activity of CeO_2 and $CeO_2@C$ with different amounts of carbon for 0.2 mmol·L⁻¹ of AO7

解率分别为24%、97%、86%、45%,可见CeO。@C1对 AO7的光催化降解效果最好,可能原因是CeO2@C2 和CeO,@C3中碳层厚度过大,影响染料吸附效率, 导致光催化效率降低。从暗反应 30 min 结果可知, CeO2、CeO2@C1、CeO2@C2 和 CeO2@C3 对 AO7 的吸 附效率分别为 39.6%、57.6%、20.7%、10.9%,其中 CeO,@C1吸附效果最好。为了进一步证明产物外 层包裹物厚度对染料吸附效率的影响,本研究测试 了 CeO₂•xH₂O@OPP-1、CeO₂•xH₂O@OPP-2 和 CeO₂• xH₂O@OPP-3对AO7的吸附效率,结果见图8。可 见,随着CeO,·xH,O外层OPP含量增加,合成产物对 A07的吸附效率逐渐降低,证明适量包裹外层物有 利于合成产物吸附效率的提高。虽然 CeO,@C2 和 CeO,@C3对可见光的吸收强度大于CeO,@C1的(图 6),但他们对染料的吸附效率均低于CeO,@C1的,而 染料在催化剂表面吸附效率是影响光催化降解效 率的重要因素,因此CeO,@C1光催化效率最好。此 外,本研究还利用0.05g OPP合成了CeO,@CO,并对 其进行了光催化实验,结果表明,暗反应30min后, 产物对AO7的去除率为46%;光催化50min后,AO7 的降解率为92%;均低于使用0.1g OPP为碳源所合 成产物的相关数据(图7),进一步证明上述结论。对 比CeO,和CeO,@C的光催化降解率可知,引入碳后, CeO,对AO7的吸附及光催化效率均有所提升,较好 的光催化效率是因为提高了产物对可见光及染料 吸附效率,还可归因于碳对光生电子的高效捕获作 用^[23]从而使光生电子与空穴高效分离。为了验证橘 子皮来源对产物光催化效率的影响,本研究还采用 产自江西九江的橘子皮进行实验,结果表明橘子皮



图 8 CeO₂·xH₂O@OPP-1、CeO₂·xH₂O@OPP-2 和 CeO₂·xH₂O@OPP-3 对 AO7 的吸附效率



产地不同对产物光催化效率基本无影响,详见Supporting information 中的结果与讨论。

为了探究光催化过程中AO7褪色是由于光催 化还是吸附所致,本研究对光催化后的材料进行回 收(回收之后的材料用去离子水彻底清洗,在60℃ 下烘干),并进行FT-IR测试。图9是CeO2@C1、回收



图 9 CeO₂@C1、回收的CeO₂@C1和AO7的FT-IR 谱图 Fig.9 FT-IR spectra of CeO₂@C1, the regenerated CeO₂@C1, and AO7 之后的 CeO₂@C1 及 AO7 的 FT-IR 谱图。可以看出, 光照之后的催化剂与原催化剂的红外峰除峰强度 有所降低外,其他均无变化;回收之后的 CeO₂@C1 的 FT-IR 谱图中未出现 AO7 的特征峰。因此,可推 断 AO7 褪色是由于 CeO₂@C1 对其进行光降解所致。 为了验证此推论,本研究对不同光催化时间下溶液 中 TOC 去除率进行计算,结果如下:70%(5 min)、 88%(20 min)、92%(35 min)、93%(50 min)、94%(65 min),与图 7 中 CeO₂@C1 光催化降解结果基本相同, 证明 AO7 褪色确实因降解所致。

为了深入理解 CeO₂@C1 对 AO7 的光催降解机 制,本研究采用 XPS 对合成样品的表面组成和化学 状态进行分析,结果详见图 10。据图 10a可知,样品 中存在 Ce³⁺和 Ce⁴⁺,因为 903.0 eV(U')和 884.9 eV(V') 处的分峰可归属于 Ce³⁺[^{24]},而在 916 eV(U'')、907.1 eV(U'')、900.4 eV(U)、897.8 eV(V'')、888.4 eV(V'')和 881.8 eV(V)处的分峰与 Ce⁴⁺有关^[25]。据以往研究可 知,当 Ce³⁺存在时,它可取代 Ce⁴⁺,导致氧空位产 生^[12]。据图 10b可知,氧空位确实存在于 CeO₂@C1 中,因为 O1s 中 530.8 eV 处分峰是缺陷氧所致,而



Fig.10 XPS spectra of Ce3*d* (a), O1s (b) and C1s (c) for CeO₂@C1

528.8 eV处分峰为晶格氧所致^[25]。据图 10c 可知,在 CeO₂@C1 中存在较多的碳键(C=C、C-C、C-OH、 C=O、O-C=O键),类型多于以活性炭为碳源合成 的CeO₂@C^[12]。较多的碳键有利于光生电子传导,利 于其与空穴分离,因而光催化效率提高。由于形成 较多的碳键,所以CeO₂@C1 的光生电流强度大于 CeO₂(图 11),因而其光催化效率高于CeO₂;此外, CeO₂@C1 中形成的氧空穴易捕获光生电子^[26],提高 光生电子与空穴分离效率,且可通过静电引力(氧空 位带正电,AO7 中磺酸基带负电)作用提高AO7 的吸 附量,导致CeO₂@C1光催化效率提高。





为了进一步理解光催化机理,本研究采用KI(用 于检测h⁺)、BQ(用于检测·O₂⁻)、PTA(用于检测·OH) 检测催化过程中的活性物种,结果详见图12。据图 可知,添加PTA对光催化效率基本不影响,证明·OH 不是活性物种;而加入KI后,开始时对降解效率有 一定影响,但随着时间增长,光催化效率受影响程 度不大;但是加入BQ后,极大地降低了AO7的降解



图 12 CeO2@C1 光催化活性物种捕获实验

Fig.12 Trapping experiment of photogenerated reactive species for CeO₂@C1

率,证明· O_2 ⁻是主要的活性物种。此外,我们还研究 了 H_2O_2 对CeO₂@C1光催化效率的影响,结果详见图 13。可以看出, H_2O_2 可提高CeO₂@C1的光催化效 率,可能原因是氧空位可提高 H_2O_2 的吸附,而吸附 H_2O_2 可促进Ce³⁺和Ce⁴⁺的循环,伴随O₂产生(式**3**),当 O₂结合光生电子后就生成· O_2^{--} ,从而降解AO7^[27]。 另外,从循环实验结果可知,所合成的CeO₂@C1稳 定性较高,因为循环使用5次后,其光催化效率仅降 低9%左右。

 $2CeO_2 + 2H^+(aq) + H_2O_2 \rightarrow Ce_2O_3 + 1/2O_2 + 2H_2O$ (3)



pH=3.52, *T*=25 ℃

图 13 H₂O₂对 CeO₂@C1 光催化降解 0.2 mmol·L⁻¹ AO7 活性的影响

3 结 论

以处理过的橘子皮为碳源合成了 CeO₂@C 复合物。光催化结果表明,适量引入碳源可较大幅度提高产物光催化效率。由于碳均匀分布于合成样品表面,导致产物对可见光吸收效率提高,同时由于在产物内形成了较多氧空穴及碳键,利于光生电子与空穴分离,因而光催化效率大幅度提升。由于合成样品光催化效率及稳定性较高,CeO₂@C1有望在实践中成为处理其它有机污染物的光催化剂。

Supporting information is available at http://www.wjhxxb.cn

参考文献:

[1]Verma R, Samdarshi S K. In Situ Decorated Optimized CeO₂ on Reduced Graphene Oxide with Enhanced Adsorptivity and Visible Light Photocatalytic Stability and Reusability. J. Phys. Chem. C, 2016,

Fig.13 Effect of H_2O_2 on photocatalytic activity of 0.2 mmol·L⁻¹ AO7 over CeO₂@C1

20: 22281-22290

- [2]Yin D G, Zhao F F, Zhang L, Zhang X Y, Liu Y M, Zhang T T, Wu C L, Chen D W, Chen Z W. Greatly Enhanced Photocatalytic Activity of Semiconductor CeO₂ by Integrating with Upconversion Nanocrystals and Grapheme. *RSC Adv.*, **2016**,6:103795-103802
- [3]Castellanos R M, Bassin J P, Dezotti M, Boaventura R A R, Vilar V J P. Tube-In-Tube Membrane Reactor for Heterogeneous TiO₂ Photocatalysis with Radial Addition of H₂O₂. Chem. Eng. J., 2020,395:124998
- [4]Lee H K, Lee S W. Formation of Hollow Porous TiO₂ Nanospheres via the Encapsulation of CO₂ Nanobubbles for High-Performance Adsorption and Photocatalysis. *Dalton Trans.*, 2020,49:8274-8281
- [5]Luo B Y, Chen W W, Ma J, Tian W, He C, Shui A Z, Du B. Fabrication of Tunable 1D Rod-like and 3D Yolk-like TiO₂ Hierarchical Architectures for Efficient Photocatalysis. J. Mater. Sci., 2020, 55: 3760-3773
- [6]Choi H, Khan S, Choi J, Dinh D T T, Lee S Y, Paik U, Cho S H, Kim S. Synergetic Control of Band Gap and Structural Transformation Foroptimizing TiO₂ Photocatalysts. *Appl. Catal. B*, 2017, 210: 513 521
- [7]Huang Y C, Long B, Tang M N, Rui Z B, Balogum M S, Tong Y X, Ji H B. Bifunctional Catalytic Material: An Ultrastable and High-Performance Surface Defect CeO₂ Nanosheets for Formaldehyde Thermal Oxidation and Photocatalytic Oxidation. *Appl. Catal. B*, **2016**,**181**:779-787
- [8]Tambat S, Umale S, Sontakke S. Photocatalytic Degradation of Milling Yellow Dye Using Sol-Gel Synthesized CeO₂. *Mater. Res. Bull.*, 2016, 76:466-472
- [9]Jiang N N, Li D Y, Liang L L, Xu Q, Shao L, Wang S B, Chen A Z, Wang J F. (Metal Yolk)/(Porous Ceria Shell) Nanostructures for High-Performance Plasmonic Photocatalysis under Visible Light. *Nano Res.*, 2020,13:1354-1362
- [10]Goncalves A, Silvestre Albero J, Ramos Fernández E V, Serrano-Ruiz J C, Orfao J J M, Sepúlveda-Escribano A, Pereira M F R. Highly Dispersed Ceria on Activated Carbon for the Catalyzed Ozonation of Organic Pollutants. *Appl. Catal. B*, **2012**,**113**-**114**:308-317
- [11]Li M L, Zhang L X, Wu M Y, Du Y Y, Fan X Q, Wang M, Zhang L L, Kong Q L, Shi J L. Mesostructured CeO₂/g-C₃N₄ Nanocomposites: Remarkably Enhanced Photocatalytic Activity for CO₂ Reduction by Mutual Component Activations. *Nano Energy*, **2016**,**19**:145-155
- [12]Wang H, Shang J, Xiao Z L, Aprea P, Hao S Y. Novel Construction of Carbon Bonds in CeO₂@C with Efficiently Photocatalytic Activity. *Dyes Pigm.*, 2020,182:108669
- [13]Qian J C, Chen Z G, Sun H, Chen F, Xu X, Wu Z Y, Li P, Ge W J. Enhanced Photocatalytic H₂ Production on Three-Dimensional Porous CeO₂/Carbon Nanostructure. ACS Sustainable Chem. Eng., 2018, 6: 9691-9698
- [14]Xiao K X, Liu H, Li Y, Yang G Y, Wang Y J, Yao H. Excellent Performance of Porous Carbon from Urea-Assisted Hydrochar of Orange

Peel for Toluene and Iodine Adsorption. Chem. Eng. J., 2020, 382: 122997

- [15]Irshad M S, Aziz M H, Fatima M, Rehman S U, Idrees M, Rana S, Shaheen F, Ahmed A, Javed M Q, Huang Q. Green Synthesis, Cytotoxicity, Antioxidant and Photocatalytic Activity of CeO₂ Nanoparticles Mediated via Orange Peel Extract (OPE). *Mater. Res. Express*, 2019,6:0950a4
- [16]Liu B, Liu B B, Li Q J, Li Z P, Liu R, Zou X, Wu W, Cui W, Liu Z D, Li D M, Zou B, Cui T, Zou G T. Solvothermal Synthesis of Monodisperse Self - Assembly CeO₂, Nanospheres and Their Enhanced Blue-Shifting in Ultraviolet Absorption. J. Alloys Compd., 2010,503: 519-524
- [17]Gupta V K, Nayak A. Cadmium Removal and Recovery from Aqueous Solutions by Novel Adsorbents Prepared from Orange Peel and Fe₂O₃ Nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, **2012,180**:81-90
- [18]Zhang G K, He Z L, Xu W. A Low-Cost and High Efficient Zirconium-Modified - Na - Attapulgite Adsorbent for Fluoride Removal from Aqueous Solutions. *Chem. Eng. J.*, **2012**,**183**:315-324
- [19]Feng N C, Guo X Y, Liang S, Zhu Y S, Liu J P. Biosorption of Heavy Metals from aqueous Solutions by Chemically Modified Orange Peel. J. Hazard. Mater., 2011,185:49-54
- [20]Jänes A, Kurig H, Lust E. Characterization of Activated Nanoporous Carbon for Supercapacitor Electrode Materials. *Carbon*, 2007, 45: 1226-1233
- [21]Corma A, Atienzar P, García H, Chane-Ching J Y. Hierarchically Mesostructured Doped CeO₂ with Potential for Solar-Cell Use. Nat. Mater., 2004.3:394-397
- [22]Gu L N, Meng G Y. Powder Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO₂ via the Combustion Processes. *Mater. Res. Bull.*, 2007,42:1323-1331
- [23]Yan Y B, Miao J W, Yang Z H, Xiao F X, Yang H B, Liu B, Yang Y H. Carbon Nanotube Catalysts: Recent Advances in Synthesis, Characterization and Applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**,**44**:3295-346
- [24]Mittal M, Gupta A, Pandey O P. Role of Oxygen Vacancies in Ag/Au Doped CeO₂ Nanoparticles for Fast Photocatalysis. Sol. Energy, 2018,165:206-216
- [25]Zheng X G, Huang M, You Y H, Peng H, Wen J. Core-Shell Structured α-Fe₂O₃@CeO₂ Heterojunction for the Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Mater. Res. Bull.*, 2018,101:20-28
- [26]郝仕油, 王辉, 钟云超, 余慧敏, 陈寒松. 介孔 NH₂-Ce-Pr-O 合成及 其可见光催化性能. 中国稀土学报, 2018,36:541-549
 HAO S Y, WANG H, ZHONG Y C, YU H M, CHEN H S. Synthesis and Visible Light Catalytic Performance of Mesoporous NH₂-Ce-Pr-O. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2018,36:541-549
- [27]Hao S Y, Hou J, Aprea P, Pepe F. Mesoporous Ce-Pr-O Solid Solution with Efficient Photocatalytic Activity under Weak Daylight Irradiation. Appl. Catal. B, 2014.160-161:566-573