

引用格式:崔婧,路义霞,王哲. Ce 掺杂微纳米 ZnO 的制备及其光催化性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2026, 53(4): 63–71.

CUI Jing, LU YiXia, WANG Zhe. Preparation and photocatalytic capability investigation of Ce-doped ZnO[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2026, 53(4): 63–71.

Ce 掺杂微纳米 ZnO 的制备及其光催化性能研究

崔 婧¹ 路义霞^{2*} 王 哲¹

(1. 衡水市综合检验检测中心, 衡水 053000; 2. 嘉兴大学 生物与化学工程学院, 嘉兴 314001)

摘 要:以 2-甲基咪唑和六水合硝酸锌为原料,于室温(25 °C)搅拌制备 2-甲基咪唑锌有机框架-8(ZIF-8),再经高温煅烧得到微纳米 ZnO。以氙灯为辐射光源,研究了该微纳米 ZnO 对罗丹明 B(RhB)的光催化降解性能,实验结果表明微纳米 ZnO 具有较好的光催化活性。进一步对微纳米 ZnO 进行稀土 Ce 掺杂以提高其光催化活性,研究发现,适量 Ce 的掺杂可在一定范围内窄化微纳米 ZnO 的禁带宽度,提升了微纳米 ZnO 的催化性能。此外还考察了不同 Ce 掺杂量、不同光源类型、不同溶液 pH 值及不同底物初始浓度对光降解 RhB 性能的影响。实验结果表明:以氙灯为光源、底物浓度(1×10^{-5} mol/L)较低、弱碱性环境、Ce 的最佳掺杂量为 5%(与 Zn 的浓度比)时,该 Ce 掺杂微纳米 ZnO 具有最优异的光催化性能。

关键词:微纳米 ZnO; Ce 掺杂; 光催化; 罗丹明 B

中图分类号: O657. 61 **DOI:** 10. 13543/j. bhhxbzr. 2026. 04. 007

引 言

水资源是生态环境可持续发展的基础,更是关乎经济社会发展全局和长远利益的战略资源。有机染料污染是水体污染的重要污染源之一,其分子结构复杂、化学稳定性高,难以自然降解,可能带来一定的生态风险与健康危害^[1]。因此,开发高效、经济且可规模化的染料废水处理技术具有重要意义^[2]。

光催化氧化是一种将氧化剂与光辐射结合的光催化降解技术,是解决目前日益严重的废水污染问题的有效方法之一^[3]。微纳米 ZnO 是一种常见的光催化剂,具有高活性、高稳定性、低毒、价廉等特点,能将废水中的有机染料完全降解为二氧化碳和水。但微纳米 ZnO 自身存在不足之处,如受禁带宽度限制对太阳光的利用率很低(约 3%);在光辐射

下,微纳米 ZnO 产生的光生电子-空穴极易复合,导致微纳米 ZnO 的催化活性降低^[4]。因此,增加吸收光波长范围以及抑制光生电子-空穴复合是提高微纳米 ZnO 催化活性的关键。稀土元素掺杂是提升微纳米 ZnO 光催化活性的有效途径之一。其中,Ce 因具有多种能级和丰富的电子结构,能促进光生载流子的分离,窄化微纳米 ZnO 的禁带宽度^[3,5-6]。我国稀土资源中 Ce 储量丰富、价格相对低廉,将 Ce 掺杂入微纳米 ZnO,可形成催化活性更高的复合光催化材料,具有重要的实际应用价值。

本文制备了颗粒状的微纳米 ZnO,分析了其物相、微观形貌、元素组成,考察了其对于罗丹明 B(RhB)降解的光催化性能,并进一步对其进行稀土 Ce 掺杂,系统探究了 Ce 掺杂量、光源、pH 及底物初始浓度对光降解性能的影响和机理。实验结果发现,Ce 掺杂有效地提升了微纳米 ZnO 的催化性能,为有机染料的高效降解提供了参考。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

1.1.1 实验原料

六水合硝酸锌、氢氧化钠、盐酸,均为分析纯,

收稿日期:2025-12-10

基金项目:衡水市科技局重点研发计划项目(2025014024Z);

嘉兴大学实验室开放基金(JJ20250049)

第一作者:女,1986年生,高级工程师

*通信联系人

E-mail: luyixia@zjxu. edu. cn

国药集团化学试剂有限公司;六水合硝酸铈、2-甲基咪唑、无水乙醇、RhB,均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司;超纯水由实验室自制。

1.1.2 实验仪器

氙灯光源(PLS-SXE300C,北京泊菲莱科技有限公司);紫外可见分光光度计(G6860-97001,美国 Agilent 公司);紫外可见近红外光谱仪(Cary 5000,美国 Agilent 公司);X射线粉末衍射仪(XRD, DX-2600,丹东方圆仪器有限公司);场发射扫描电子显微镜及能谱仪(SEM及EDS,日立S-4800,日本日立公司)。

1.2 制备方法

1.2.1 2-甲基咪唑锌有机框架-8(ZIF-8)与微纳米 ZnO 的制备

参考文献[7]制备 ZIF-8。

微纳米 ZnO 的制备 将 ZIF-8 研磨后置于马弗炉中,以 5 °C/min 升温至 600 °C,恒温煅烧 4 h,自然冷却至室温(25 °C),得到白色粉末即为微纳米 ZnO,产率为 63.79%。

1.2.2 Ce 掺杂微纳米 ZnO 的制备

配制 0.5 mol/L 的硝酸锌水溶液、3.5 mol/L 的 2-甲基咪唑水溶液和 0.1 mol/L 的硝酸铈水溶液。室温下,精确移取 6 份硝酸锌溶液,每份均为 4 mL,随后分别加入 0.18、0.24、0.6、1.0、1.4 mL 和 2 mL 硝酸铈溶液,配制成 Ce/Zn 摩尔浓度比分别为 0.9%、1.2%、3%、5%、7%、10% 的混合溶液。边搅拌边将各混合溶液分别倒入 40 mL 的 2-甲基咪唑溶液,磁力搅拌 10 min 后离心,产物依次用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,于 60 °C 真空干燥至恒重,称重记录。将干燥后的产物于 600 °C 下高温煅烧 4 h,得到不同 Ce 掺杂量的 ZnO,分别命名为 ZnO-0.9%Ce、ZnO-1.2%Ce、ZnO-3%Ce、ZnO-5%Ce、ZnO-7%Ce 和 ZnO-10%Ce。

1.3 测试与表征

XRD 采用 XRD 对制备的微纳米 ZnO 粉末进行物相测试。采用 Cu 靶 K α 射线源(管电压 30 kV,管电流 20 mA),扫描范围(2 θ)为 20°~80°,扫描速率为 5(°)/min,扫描步长为 0.02°。

SEM 及 EDS 取少量样品均匀分散于无水乙醇中,滴于硅片上,干燥后进行测试。采用高分辨扫描电子显微镜及能谱仪进行测试。扫描电压为 20 kV,放大倍数为 $\times 20\,000$ 。

紫外-可见漫反射光谱 采用紫外可见近红外光谱仪对粉末固体进行漫反射吸光度测量,波长检测范围为 200~800 nm。

可见分光光度测量 采用紫外可见分光光度计对液体进行可见光光度测试,波长检测范围为 300~600 nm,扫描速率为 1 000 nm/min。

1.4 Ce 掺杂微纳米 ZnO 光催化性能分析

Ce 掺杂量 精确量取 6 份 40 mL 的 1×10^{-5} mol/L 的 RhB 溶液,分别加入 10 mg 上述已制备好的各浓度 Ce 掺杂微纳米 ZnO,避光室温磁力搅拌 30 min,达到吸附平衡。以氙灯(300 W)为光源,每隔 2 min 取样测定 RhB 溶液的 UV-Vis 吸收光谱。

光源 取 2 份 40 mL 的 1×10^{-5} mol/L 的 RhB 溶液,分别加入 10 mg ZnO-5%Ce,分别以太阳光、氙灯为光源照射,每隔 10 min(太阳光)和 2 min(氙灯)取样分别测量 1 次 RhB 的 UV-Vis 吸收光谱。

pH 取 3 份 RhB 溶液(1×10^{-4} mol/L),用 1 mol/L NaOH 溶液和 HCl 溶液将 pH 分别调至 4、8、12,然后分别稀释至 40 mL,使最终浓度为 1×10^{-5} mol/L。随后各加入 10 mg ZnO-5%Ce 光催化剂,氙灯照射,每隔 2 min 取样测量 1 次 RhB 的 UV-Vis 吸收光谱。

降解底物的初始浓度 配制 40 mL 浓度分别为 1×10^{-5} mol/L、 2×10^{-5} mol/L 和 3×10^{-5} mol/L 的 RhB 溶液,各加入 10 mg ZnO-5%Ce 光催化剂。氙灯照射,每隔 2 min 取样测量 1 次 RhB 的 UV-Vis 吸收光谱。

1.5 光催化降解效果测试

根据文献[8],通过测量光催化降解前后 RhB 在可见光区 554 nm 处的吸光度,计算降解率 η (式(1))。

$$\eta = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

其中, C_0 、 C_t 分别代表 RhB 的初始浓度和辐射时间 t 后的 RhB 浓度, mol/L; A_0 与 A_t 分别为 RhB 在 554 nm 处光催化降解前后的吸光度。

在低浓度下,大部分有机污染物光催化氧化的动力学过程都基本符合 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 动力学模型^[9](式(2))。

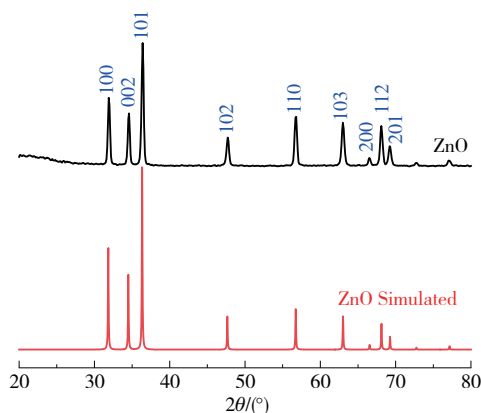
$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app}t \quad (2)$$

其中, k_{app} 为表观一阶速率常数, min⁻¹。

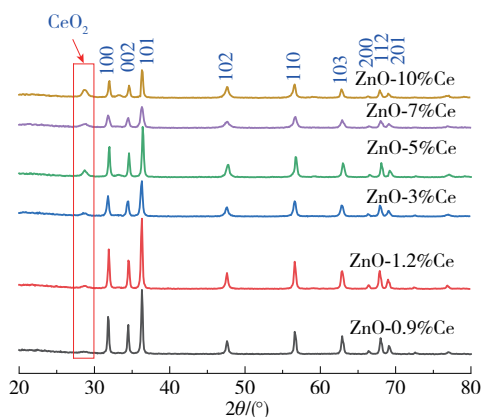
2 结果与讨论

2.1 XRD物相分析

采用XRD分别对微纳米ZnO以及Ce掺杂ZnO进行表征,结果如图1所示。微纳米ZnO及Ce掺杂微纳米ZnO均具有类似的衍射峰和晶面,即 32.0° (100)、 34.6° (002)、 36.3° (101)、 47.7° (102)、 56.6° (110)、 63.0° (103)、 66.3° (200)、 67.8° (112)、 69.0° (201)。实验结果与拟合曲线高度吻合,衍射峰峰形尖锐,表明所制备的微纳米ZnO为六方晶系纤锌矿结构,结晶度高。



(a) 微纳米ZnO的XRD图及拟合曲线



(b) Ce掺杂微纳米ZnO的XRD图

图1 微纳米ZnO及Ce掺杂微纳米ZnO的XRD图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of ZnO and Ce-doped ZnO

比较不同Ce掺杂量微纳米ZnO的衍射图发现,当Ce掺杂量小于3%时,衍射曲线上没有出现明显的新衍射峰,说明Ce的掺杂并没有改变ZnO的晶格结构,Ce可能以占据部分Zn格位或填隙位存在于ZnO晶格中;当Ce掺杂量为3%时,在 2θ 为 28.5° 处出现一个对应于 CeO_2 的衍射峰(111晶面,立方心结构),且随着Ce掺杂量的增加,该衍射

峰强度逐渐增强,表明在ZnO相中出现新的 CeO_2 相态。可能的原因是 Ce^{4+} 的离子半径(0.103 nm)远大于 Zn^{2+} 的离子半径(0.074 nm),随着Ce掺杂量的增加, Ce^{4+} 很难掺杂到ZnO晶格,形成 CeO_2 并吸附在ZnO晶粒表面,从而出现 CeO_2 的衍射峰。同时,ZnO相的主要衍射峰变宽,强度降低,说明Ce掺杂使ZnO的晶粒尺寸减小、结晶度降低,这可能是因为 CeO_2 包覆在ZnO晶粒表面,有效抑制了ZnO纳米晶的生长。

2.2 微观形貌SEM与EDS分析

图2为微纳米ZnO和ZnO-5%Ce的SEM图和EDS谱图。从SEM图可以看出,微纳米ZnO呈现不规则的球形结构,粒径在100~200 nm之间。掺杂Ce后,微纳米ZnO颗粒尺寸增大,可能是Ce包覆在Zn的表面所致。从EDS谱图可以看出,未掺杂Ce的ZnO仅有Zn和O的特征峰;掺杂Ce后,检测出了Ce的特征峰,其含量为2.81%(摩尔分数),说明Ce被成功掺杂入ZnO中。

2.3 微纳米ZnO的光催化性能

以RhB(1×10^{-5} mol/L)为降解底物,考察了微纳米ZnO的光催化活性。如图3所示,RhB溶液加入10 mg微纳米ZnO后进行氙灯辐射,在可见光区554 nm处的吸收强度随辐射时间的延长而逐渐降低。氙灯辐射40 min后,此处的吸收峰消失,表明分子骨架被破坏,证实微纳米ZnO对RhB具有光催化降解活性。RhB的浓度比的对数值 $\ln(C_0/C_t)$ 与辐射时间 t 呈线性关系($\ln(C_0/C_t) = 0.0802t - 0.0895$),其降解过程符合一级反应动力学过程。辐射40 min时的光降解率为96.47%,速率常数为 0.0802 min^{-1} 。

2.4 Ce掺杂微纳米ZnO的光催化性能

2.4.1 Ce掺杂微纳米ZnO的光学性能

采用紫外-可见漫反射光谱研究微纳米ZnO以及Ce掺杂微纳米ZnO的光学性能,如图4(a)所示。未掺杂的微纳米ZnO及Ce掺杂微纳米ZnO均对波长小于380 nm的紫外光有较强吸收。观察波长大于400 nm的可见光区发现,与未掺杂的ZnO相比,Ce掺杂微纳米ZnO在可见光区的吸收明显增强,这表明Ce掺杂微纳米ZnO对可见光有更高的利用效率。但是,当Ce掺杂量达到7%及10%时,其在可见光区的吸收明显减弱,这可能是因为随着掺杂量的增加,Ce成为光生电子和空穴的复合中心,从而减弱了可见光区的吸收。

根据库贝卡-芒克(Kubelka-Munk)公式(式

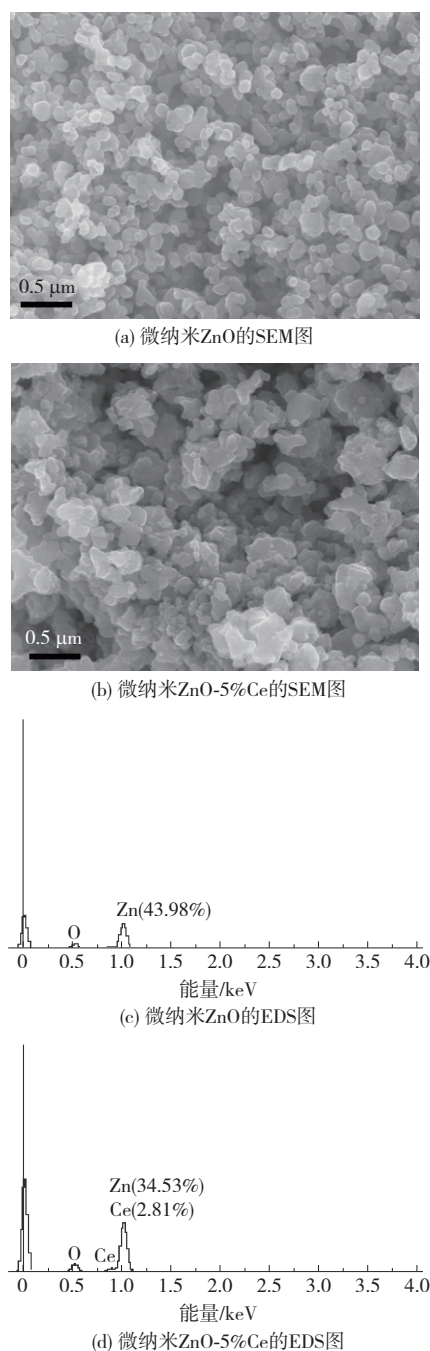


图2 微纳米ZnO及ZnO-5%Ce的SEM图和EDS图

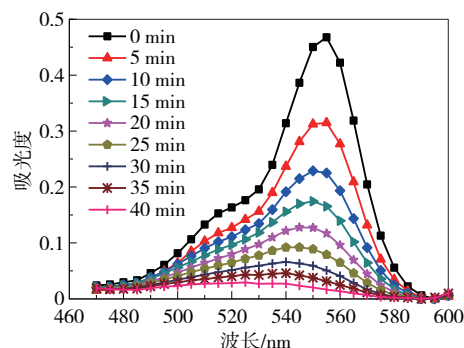
Fig. 2 SEM images and EDS spectra of ZnO and ZnO-5%Ce

(3))计算Ce掺杂前后ZnO的禁带宽度^[8]:

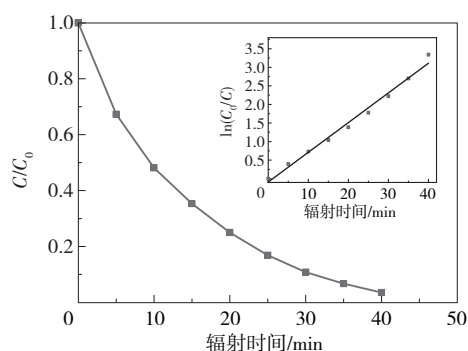
$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

其中, α 为紫外可见漫反射中的吸收系数, cm^{-1} ; h 为普朗克常数, $4.13567 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$; ν 为光频率, s^{-1} ; A 为光学跃迁概率强度因子, eV/cm^2 ; E_g 为禁带宽度, eV 。

利用 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图, 通过直线部分外推与横坐标 $h\nu$ 相交, 该交点即为禁带宽度值。从图4(b)中可知, 未掺杂ZnO的禁带宽度为 3.170 eV。Ce掺杂



(a) 微纳米ZnO光降解RhB随时间变化的可见光区吸收光谱



(b) 微纳米ZnO光降解RhB的降解曲线及动力学曲线

图3 微纳米ZnO光降解RhB随时间变化的可见光区吸收光谱、降解曲线及动力学曲线

Fig. 3 UV-vis absorption spectra of RhB, photocatalytic activity and kinetic curve of ZnO for RhB degradation

后, 禁带宽度整体略有降低, 分别为 3.150 eV (ZnO-0.9%Ce)、3.162 eV (ZnO-1.2%Ce)、3.152 eV (ZnO-3%Ce)、3.160 eV (ZnO-5%Ce)、3.169 eV (ZnO-7%Ce); 当掺杂量达 10% 时, 禁带宽度为 3.170 eV, 与未掺杂 ZnO 基本持平。由此推断, 所制备的 Ce 掺杂微纳米 ZnO 内部可能存在部分缺陷, 导致其禁带宽度发生改变; 而过量 Ce 掺杂可能使 ZnO 表面被覆盖, 因此禁带宽度未发生明显变化。

2.4.2 Ce掺杂量对ZnO光催化性能的影响

将含有 Ce 掺杂微纳米 ZnO 的 RhB 溶液经氙灯辐射后, 测定吸光度, 根据式(1)计算 RhB 被降解后的浓度(C)。如图5所示, C 与初始浓度 C_0 的比值 C/C_0 随氙灯辐射时间的延长而降低, 表明所制备的 Ce 掺杂微纳米 ZnO 均对 RhB 有较好的光催化降解活性; 20 min 内该比值基本趋零, 表明 RhB 基本完全降解。进一步发现, RhB 被降解前后浓度比的对数值 $\ln(C_0/C)$ 与辐射时间 t 呈线性关系, 表明该降解过程符合一级反应动力学过程。由表1得知, 随着 Ce 掺杂量的增加, ZnO 的光催化速率常数呈先增大后减小的趋

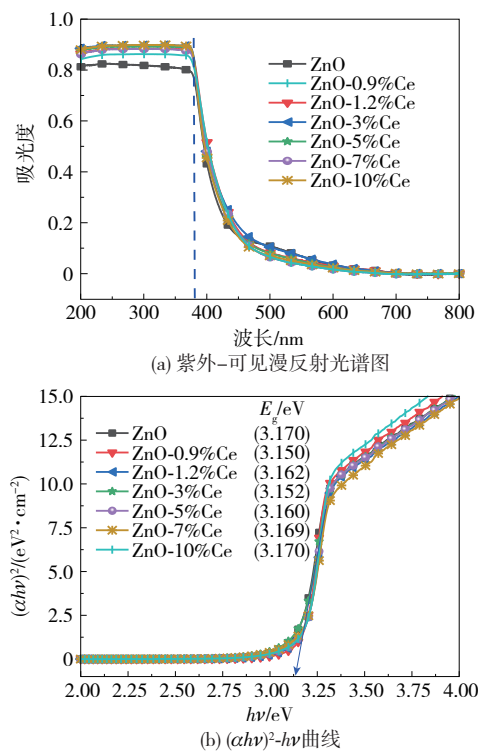


图 4 微纳米 ZnO 和 Ce 掺杂微纳米 ZnO 的紫外-可见漫反射光谱图及 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线

Fig. 4 UV-vis DRS absorption spectra and $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ curves of ZnO and Ce-doped ZnO

势,其中Ce掺杂量为5%的ZnO光催化速率常数最大($0.324\ 2\ \text{min}^{-1}$),辐射10 min时RhB的降解率达到96.19%。

2.4.3 太阳光辐射下Ce掺杂微纳米ZnO的光催化性能

为了比较光源对光催化性能的影响,用太阳光代替氙灯进行进一步研究。如图6所示,与氙灯辐射结果类似,RhB的 C/C_0 值亦随着辐射时间的延长而降低,表明所制备的ZnO和Ce掺杂在太阳光照射下均对RhB有明显的光催化降解效果。60 min内 C/C_0 值趋近于零,表明RhB基本降解完全。 $\ln(C_0/C)$ 与辐射时间 t 呈线性关系,其降解过程符合一级反应动力学过程。从表1中可知,ZnO-5%Ce的光降解速率常数最高($0.085\ 5\ \text{min}^{-1}$),表明其为最佳掺杂量。太阳光下Ce掺杂量对ZnO的光催化性能的影响与氙灯光源辐射结果一致,但降解速率常数普遍较低。图7展示了采用两种光源分别辐射10 min后RhB的降解率,发现氙灯辐射下RhB的降解率显著高于太阳光下的降解率。以上结果表明,氙灯辐射显著提升了RhB的降解效率。

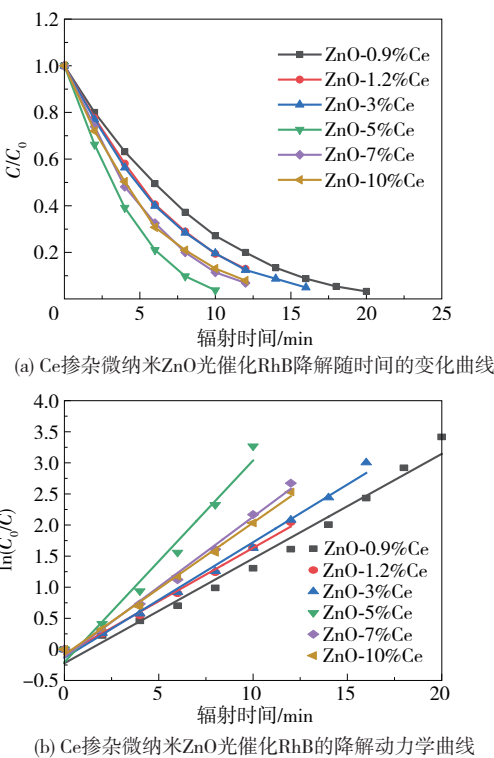


图 5 氙灯辐射下 Ce 掺杂微纳米 ZnO 光催化 RhB 的降解随时间的变化曲线及其降解动力学曲线

Fig. 5 Photocatalytic activity and kinetic curves of Ce-doped ZnO for RhB degradation after xenon lamp irradiation

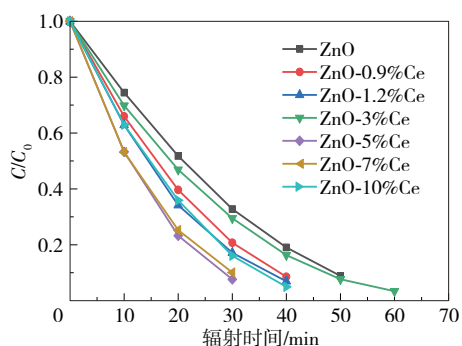
表 1 不同光源辐射下 Ce 掺杂量对 ZnO 降解性能的影响

Table 1 The influence of Ce amount on the photocatalytic capability of doped ZnO under xenon lamp and solar irradiation

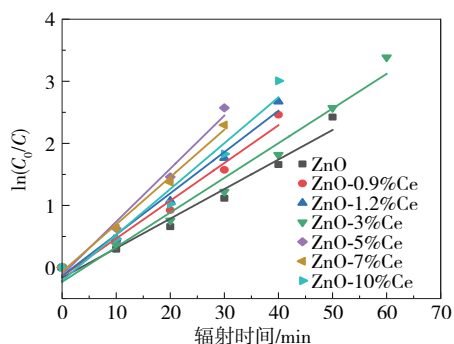
Ce 掺杂量/ %	氙灯			太阳光		
	辐射时间/ min	速率常数/ min^{-1}	降解率/%	辐射时间/ min	速率常数/ min^{-1}	降解率/%
0	40	0.080 2	96.47	50	0.020 3	91.14
0.9	20	0.082 7	82.47	40	0.060 8	91.47
1.2	12	0.171 5	87.06	40	0.066 4	93.09
3	16	0.185 7	95.04	40	0.055 8	96.61
5	10	0.324 2	96.19	30	0.085 5	92.36
7	12	0.225 5	93.10	30	0.076 3	89.92
10	12	0.212 1	92.04	40	0.073 8	95.05

2.4.4 RhB 初始浓度的影响

以 ZnO-5%Ce 为催化剂,考察了3种不同浓度RhB($1\times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ 、 $2\times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ 、 $3\times 10^{-5}\ \text{mol/L}$)在氙灯辐射下的降解情况。如图8所示,3种浓度RhB的 C/C_0 值均随着辐射时间的延长而降低,其中



(a) Ce掺杂微纳米ZnO催化RhB降解随时间的变化曲线



(b) Ce掺杂微纳米ZnO催化RhB降解的动力学曲线

图6 太阳光辐射下Ce掺杂微纳米ZnO催化RhB的降解随时间的变化曲线及其降解动力学曲线

Fig. 6 Photocatalytic activity and kinetic curves of Ce-doped ZnO for RhB degradation after solar irradiation

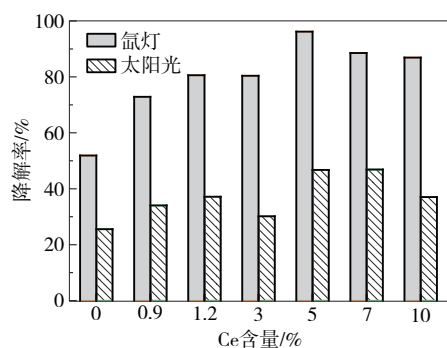


图7 ZnO和Ce掺杂微纳米ZnO在氙灯和太阳光辐射10 min后的光催化性能比较

Fig. 7 Comparison in photocatalytic activity of ZnO and Ce-doped ZnO with xenon lamp and solar irradiation for 10 min

1×10^{-5} mol/L的RhB所需的辐射时间最短。经计算,3种底物浓度对应的光降解常数分别为0.324 2、0.199 2和0.133 1 min^{-1} ,降解率分别为96.19%、98.76%和98.13%。这些结果表明,在相同催化剂的条件下,底物浓度越低,光催化降解速率常数越大。

2.4.5 pH值的影响

以ZnO-5%Ce为催化剂,考察了3种不同pH(4、

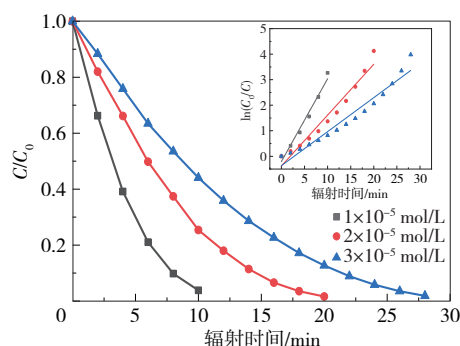


图8 不同浓度RhB的降解随时间的变化曲线及其降解动力学曲线

Fig. 8 The degradation activity and kinetic curves of RhB at different concentrations

8、12)对RhB光降解的影响。如图9所示,3种pH条件下,RhB的 C/C_0 值均随着辐射时间延长而降低。经计算,3种pH下RhB的降解速率常数分别为0.171 2、0.324 2、0.202 3 min^{-1} ,降解率分别为93%、96.19%和86.48%。这些结果表明,弱碱性条件(pH=8)最有利于RhB光降解。这可能是因为ZnO是两性金属氧化物,在较强的酸性或碱性条件下,催化剂可能发生溶解或分解,催化剂有效量减少,导致催化效率降低。

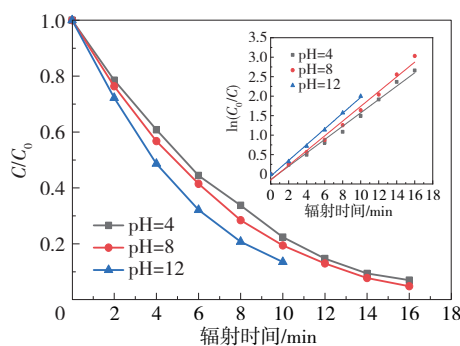


图9 不同pH值下RhB的降解随时间的变化曲线及其降解动力学曲线

Fig. 9 The degradation activity and kinetic curves of RhB under different pH values

2.5 催化机理

制约Zn光催化性能的主要因素是可见光利用率低以及电子-空穴容易复合。掺杂是对ZnO光催化剂改性的一种重要方法,掺杂元素可改变ZnO的晶体结构、能带结构及表面微区结构,从而提高对紫外-可见光的利用效率,并增强其光催化活性。稀土元素Ce不仅具有未填满4f轨道和空的5d轨道,易产生多电子组态,而且其基态与激发态能级

比较接近,可有效抑制光生电子-空穴的复合,并吸收部分可见光,从而提高光催化活性。

本研究中,Ce 掺杂微纳米 ZnO 的禁带宽度较未掺杂 ZnO 的禁带宽度略窄,且与 Ce 掺杂量存在一定的关系。当 Ce 掺杂量较低时(小于 5%),ZnO 导带与 Ce⁴⁺离子的 4f 价层之间的电子转移窄化了 ZnO 的禁带宽度。除了禁带宽度的变化,Ce 掺杂还在 ZnO 中引入掺杂能级。当 Ce 掺杂量大于 5% 时,Ce 难以进入 ZnO 晶格,形成 CeO₂ 相包覆在 ZnO 晶粒表面,抑制了 ZnO 纳米晶生长,使 ZnO 粉末细化、结晶度降低,从而增大其禁带宽度,并减弱其在可见光区的吸

收。Ce 掺杂后,在 ZnO 中形成掺杂能级有利于在粒子中心和表面之间产生电势差,实现电子-空穴的有效分离,从而提高光催化活性。然而,当 Ce 掺杂量增加至 7% 和 10% 时,生成的 CeO₂ 包覆在 ZnO 表面,反而成为光生电子和空穴的复合中心,导致对光的利用效率下降,表现为光催化速率常数的降低。

2.6 几种掺杂型 ZnO 光催化降解 RhB 的性能比较

表 2 比较了几种已报道的掺杂型 ZnO 光催化降解 RhB 的性能。实验结果显示,本研究所制备的 Ce 掺杂微纳米 ZnO 不仅缩短了 RhB 的降解时间,还提高了降解效率。

表 2 几种掺杂型 ZnO 光催化降解 RhB 的性能比较
Table 2 Comparison in photocatalytic capability of doped-ZnO for RhB degradation

掺杂型 ZnO	禁带宽度/ eV	RhB 浓度/ (mg·L ⁻¹)	光源	降解时间/ min	降解速率常数/ min ⁻¹	降解率/ %	参考文献
ZnO	3.10		UV	140		61.76	[1]
Co-ZnO	2.57		UV	140		74.86	
AC-Co-ZnO *	1.94		UV	140		91.46	
ZnO	3.80		太阳光	120	0.006 7	53	[10]
gCN-ZnO	2.50		避光	120	0.001 6	18	
			太阳光	120	0.074	78	
ZnS/Fe ₃ O ₄ -ZnO	3.04	20.0	UV	60		100	[11]
Ag/ZnO	3.16	5.0	UV-vis	240		51.7	[12]
Fe-ZnO		5.0	UV	300		70	[13]
Cu-ZnO		10.0	UV	75		85	[14]
0.5% S-ZnO	3.02	5.0	可见光	90~240		95~100	[15]
MoS ₂ (0.11%)-ZnO			太阳光	30~90	0.013~0.043	72~98	[16]
CdO/CeO ₂ -ZnO	1.8	10.0	太阳光	70	0.048 1	73.14	[17]
ZnO	3.17	4.8	氙灯	40	0.080 2	96.47	本工作
			太阳光	50	0.020 3	91.14	
Ce-ZnO	3.15~3.17	4.8	氙灯	10~40	0.082 7~0.324 2	82.47~96.19	本工作
			太阳光	30~40	0.060 8~0.085 5	89.92~96.61	

*AC—活性炭。

3 结论

本文以六水合硝酸锌为锌源,制备了微纳米 ZnO 及 Ce 掺杂微纳米 ZnO,并采用 XRD、SEM 和 EDS 对其进行了表征。本研究系统考察了所制备材料对 RhB 光催化降解的性能。研究表明,Ce 掺杂可有效提高微纳米 ZnO 光催化活性;随 Ce 掺杂量

的升高,其催化活性呈现先增加后下降的趋势,该趋势与 Ce 掺杂对微纳米 ZnO 的禁带宽度的影响结果一致。此外,本研究还考察了光源、pH 值、底物初始浓度对微纳米 ZnO 光降解 RhB 性能的影响。实验结果表明,以氙灯为光源、底物浓度较低(1×10⁻⁵ mol/L)、弱碱性条件下、Ce 的最佳掺杂量为 5% 时,所制备的微纳米 ZnO 具有最优异的光催化性能。本研究制备

的Ce掺杂微纳米ZnO不仅缩短了RhB的降解时间,还提高了降解效率,有望为有机染料的高效降解提供一定的参考。

参考文献:

- [1] MOHAMMAD S K, ALKHAYATT A H O, ABBAS K N. Hydrothermal synthesis of photocatalytically efficient binary and novel ternary ZnO-CeO₂-Co₃O₄ nanocomposites for organic water pollution removal [J]. *Materials Today Communications*, 2025, 49: 114143.
- [2] KAHRAMAN A, AZEM F A, DALMIS R. Optimized Ce doped ZnO inverse opals: efficient UV-light photocatalysts for dye degradation [J]. *Ceramics International*, 2025, 51(30): 62936-62949.
- [3] CHOUDHARY S, SHARMA M, KRISHNAN V, et al. Facile synthesis of Ce doped ZnO nanowires for efficient photocatalytic removal of organic pollutants from water [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 34: 105361.
- [4] NAYAK D, MOHANTY S, NAYAK T, et al. ZnO-enhanced FRET-sensitized PMMA nanocomposites for efficient photocatalysis and antibacterial study in water purification [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2025, 64: 106354.
- [5] JIANG J J, ZHANG K, CHEN X D, et al. Porous Ce-doped ZnO hollow sphere with enhanced photodegradation activity for artificial waste water [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 699: 907-913.
- [6] MORA J R, FLORES-CARRASCO G, JUÁREZ H, et al. Ce-doped ZnO nanonails synthesized by a simple thermal evaporation method for photocatalytic degradation [J]. *Optical Materials*, 2024, 157: 116156.
- [7] PAN Y C, LIU Y Y, ZENG G F, et al. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(7): 2071-2073.
- [8] AL NAJI Z H, SLIMANI Y, ALMESSIERE M A, et al. Binary ZnO/Cs_{0.33}WO₃ heterojunction: a highly effective visible light photocatalyst for the degradation of rhodamine B and methylene blue dyes [J]. *Ceramics International*, 2025, 51(21): 34583-34598.
- [9] PASCARIU P, COJOCARU C, CIORNEA V, et al. Visible light-responsive Ce-doped ZnO ceramic nanostructures as effective photocatalysts for removal of persistent organic pollutants from contaminated waters [J]. *Materials Today Sustainability*, 2024, 26: 100719.
- [10] NIHAL, KUMARI C, SHARMA R, et al. gCN/ZnO nanocomposite as an efficient sunlight active photocatalyst for rhodamine B dye degradation [J]. *Hybrid Advances*, 2025, 8: 100346.
- [11] KHOSROWSHAHI M S, HARIRI S A, RAHIMI M, et al. Green synthesis of a ZnO/ZnS-decorated magnetic porous carbon hybrid for enhanced rhodamine B adsorption and photodegradation: a combined DFT and experimental study [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2025, 43: e01231.
- [12] YANG C, LI Q S. ZnO inverse opals with deposited Ag nanoparticles: fabrication, characterization and photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 371: 118-127.
- [13] TANJI K, NAVIO J A, MARTÍN-GÓMEZ A N, et al. Role of Fe (Ⅲ) in aqueous solution or deposited on ZnO surface in the photoassisted degradation of rhodamine B and caffeine [J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 125009.
- [14] KARTHIK K V, RAGHU A V, REDDY K R, et al. Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132081.
- [15] MIRZAEIFARD Z, SHARIATINIA Z, JOURSHABANI M, et al. ZnO photocatalyst revisited: effective photocatalytic degradation of emerging contaminants using S-doped ZnO nanoparticles under visible light radiation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(36): 15894-15911.
- [16] MEI W, CHEN C S, CHEN X, et al. Low-temperature construction of MoS₂ quantum dots/ZnO spheres and their photocatalytic activity under natural sunlight [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 530: 714-724.
- [17] ISHFAQ M, HASSAN W, SABIR M, et al. Wet-chemical synthesis of ZnO/CdO/CeO₂ heterostructure: a novel material for environmental remediation application [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(23): 34590-34601.

Preparation and photocatalytic capability investigation of Ce-doped ZnO

CUI Jing¹ LU YiXia^{2*} WANG Zhe¹

(1. Hengshui Comprehensive Inspection and Testing Center, Hengshui 053000;

2. College of Biological and Chemical Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: In this study, 2-methylimidazole and zinc nitrate hexahydrate were used as raw materials to prepare ZIF-8 at room temperature, followed by calcination to obtain micro/nano-sized ZnO. The catalytic performance of the prepared ZnO in the degradation of rhodamine B (RhB) was investigated. The ZnO was doped with cerium in order to improve its photocatalytic capability. It was found that Ce doping slightly changes the band gap energy of ZnO. The factors affecting the photocatalytic activity of ZnO were systematically investigated, including the amount of doped Ce, the light source, pH and the substrate concentration. The experimental results show that the Ce-doped ZnO exhibits the highest photocatalytic performance when the Ce dopant concentration is 5% of Zn, under xenon lamp irradiation, in a slightly alkaline solution with a relatively low substrate concentration.

Key words: zinc oxide; Ce doping; photocatalysis; rhodamine B (RhB)

(责任编辑:李 蕾)