

Enhanced Photocatalytic Activity of Ce Doped ZnO Nanoflower with Optimized Structure

Jing Fang, Qiuni Zhu, Shuai Zhang, Jun Wu*

Nanhu College, Jiaxing University, Jiaxing Zhejiang
Email: wujun_n@mail.zjxu.edu.cn

Received: Jan. 15th, 2020; accepted: Jan. 31st, 2020; published: Feb. 6th, 2020

Abstract

A ZnO nanoflower with special morphology was prepared by a simple mild hydrothermal method and further Ce-doped. The catalysts were characterized by SEM, XRD, EDX, N₂ adsorption-desorption, UV-vis, and their kinetic properties and mechanism of photocatalytic degradation of rhodamine B were studied. The results show that the catalytic rate of ZnO nanoflowers is 2.6 times that of ordinary ZnO nanostructures, moreover the rate of 2% Ce-ZnO is 1.6 times higher than that before doping. The structure optimization and rare earth element-doped strategies can effectively improve the photocatalytic activity of ZnO.

Keywords

ZnO Nanoflower, Rare Earth Element Ce, Doping, Photocatalysis

Ce掺杂与结构优化策略提高ZnO光催化性能

方 静, 竹秋妮, 张 帅, 武 军*

嘉兴学院南湖学院, 浙江 嘉兴
Email: wujun_n@mail.zjxu.edu.cn

收稿日期: 2020年1月15日; 录用日期: 2020年1月31日; 发布日期: 2020年2月6日

摘 要

采用简单的温和水热法制备了具备特殊形貌的ZnO纳米花材料, 并对其进行了稀土Ce掺杂, 利用SEM、XRD、EDX、N₂吸附-脱附、紫外可见分光光度法等手段对催化剂进行了表征, 并研究了其对罗丹明B

*通讯作者。

光催化降解的动力学性能和机理。结果表明, ZnO纳米花催化反应速率是普通ZnO纳米结构的2.6倍, 掺杂了2%的Ce-ZnO催化反应速率比掺杂前又提高了1.6倍, 说明催化剂结构优化和稀土元素掺杂的功能修饰策略可有效提高ZnO的光催化活性。

关键词

ZnO纳米花, 稀土元素Ce, 掺杂, 光催化

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

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



Open Access

1. 引言

半导体光催化材料作为处理污水的重要催化剂, 其具备区别于金属或绝缘物质特殊的能带结构, 即在导带和价带之间存在一个禁带, 其中以 ZnO, TiO₂ 和 CdS 半导体的催化活性最高[1] [2]。半导体光催化过程实质是将吸收的光能直接转变为化学能, 用于降解有机污染物的过程。光催化剂技术不仅具有无毒、廉价和可以重复利用等优点[3], 而且可以充分利用太阳能[4]。因此, 该技术已经成为理想的节约能源和保护环境的有效手段[5]。然而, 仅仅用这些单一的半导体材料作为光催化剂并不能实现高的降解效率, 因为它们本身带隙能较大、光吸收范围较窄、电子空穴对复合机率大, 进而导致较低的光催化效率。研究者们尝试了多种方法对光催化剂进行改性, 以提高其光催化效率。

ZnO 作为一种宽禁带直接带隙 II-VI 族半导体材料, 室温下 ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 是一种适合于室温或更高温度下的紫外发光材料。同时 ZnO 又具有很高的导电、导热性能和化学稳定性, ZnO 材料的制备、形貌的控制与应用研究成为当前研究热点之一。目前, 掺杂是改变半导体物理性质的有效手段, 而将稀土离子掺杂到 ZnO 材料中可以有效的改善 ZnO 材料的发光性能[6] [7] [8]。稀土元素原子具有特殊的 4f 层电子结构, 原子磁矩相对较大、自旋耦合较强, 由于其 4f 组态未配对电子的自旋运动和轨道运动的相互作用, 导致大量的磁性信息的产生, 而电子在 f-f 组态内或在 f-d 之间的能级跃迁, 将产生大量的吸收和荧光信息。由于具备这些特有的磁信息和光信息, 使得稀土元素具有区别于一般元素的磁、电、光等特性, 这些性质成为合成具有特定功能的新型材料的重要保障。稀土 Ce 离子掺入到 ZnO 晶格中, 有较好的结晶质量和吸光性能。

在本文中, 我们利用简单水热法制备了形貌特殊的 ZnO 纳米花结构, 通过各类表征和光催化降解实验对比其他 ZnO 结构显其优势, 然后对其进行 Ce 掺杂, 通过光催化实验结果和机理研究, 可说明结构调控和稀土元素掺杂的功能修饰策略有效提高了 ZnO 的光催化活性。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

乙醇, 六水合硝酸锌, 氢氧化钠, 氢氧化钾, 聚乙二醇, 六水合硝酸铈均为 AR 分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。

UV-1100 型紫外可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司), DX-2600 型 X-射线粉末衍射仪(丹东方圆仪器有限公司), EX-250 型 X-射线能谱仪(日本 HORIBA 公司), 日立 S-4800 扫描电子显微镜(日本日立公司)。

2.2. 催化剂制备及性能测试

ZnO 纳米花的制备：分别称取 2.97 g 六水硝酸锌和 4.48 g KOH 于两个烧杯中，各加入 20 mL 去离子水搅拌溶解，然后注入到其中一个烧杯中混合，得到透明溶液。将烧杯加盖置于 70℃ 的烘箱中保温 10 h，取出后冷却至室温，抽滤水洗固体三次以上，在 70℃ 下真空干燥 24 h，即可得到 ZnO 纳米花材料。

Ce 掺杂 ZnO 的制备：(Ce 摩尔分数为 1%、2%、3%、4%、5%) 分别称取 m (ZnO):m (六水硝酸铈) 为 (0.0972 g:0.0052 g)、(0.0972 g:0.0104 g)、(0.0972 g:0.0156 g)、(0.0972 g:0.0208 g)、(0.0972 g:0.026 g) 于 5 个烧杯中，加入 10 mL 乙醇搅拌溶解；分别加入 0.5 g NaOH 的 10 mL 乙醇溶液，搅拌 10 min 后分别注入 5 个反应釜中，置于 150℃ 的烘箱保温 24 h。降温后取出，分别离心分离，用乙醇洗涤三次，去离子水洗三次，在 70℃ 下进行过夜真空干燥。

光催化性能测试：配置 0.005 mol/L 的罗丹明 B 溶液 500 mL，取 50 mL 罗丹明 B 溶液和 0.05 g ZnO 或 Ce@ZnO 纳米材料加入到烧杯中，加入磁子，暗吸附平衡 15 min 后，置于紫外灯下搅拌催化，每隔 20 min 取样，离心取清液，用紫外可见分光光度计测试罗丹明 B 吸光度和浓度的变化。

3. 实验结果与讨论

3.1. ZnO 纳米花结构表征

水热溶剂热法制备半导体纳米材料一直受到人们的推崇。水热合成法制备纳米 ZnO 颗粒的反应实质是：将可溶性锌盐和碱液混合形成 $Zn(OH)_2$ 的“沉淀反应”与 $Zn(OH)_2$ 脱水生成 ZnO 的“脱水反应”在同一反应器内完成，从而得到颗粒细小结晶完好的 ZnO 晶粒。本文开发了一种新颖的制备 ZnO 纳米结构的方法，只需要将锌盐(硝酸锌)水溶液加入到碱溶液(KOH)，常压下 70℃ 恒温反应 10 h 即可。该方法简单温和，时间短，产率高，产品微观形貌特殊，记为 ZnO-A。为了对比 ZnO 的优势特征，我们采用相同原料硝酸锌和碱溶液(NaOH)在乙醇和水的混合液中，加入聚乙二醇(PEG)做诱导剂，置于高压反应釜中 180℃ 反应 20 h，得到 ZnO-B [9]。对两种 ZnO 纳米结构进行 SEM 和 XRD 表征。

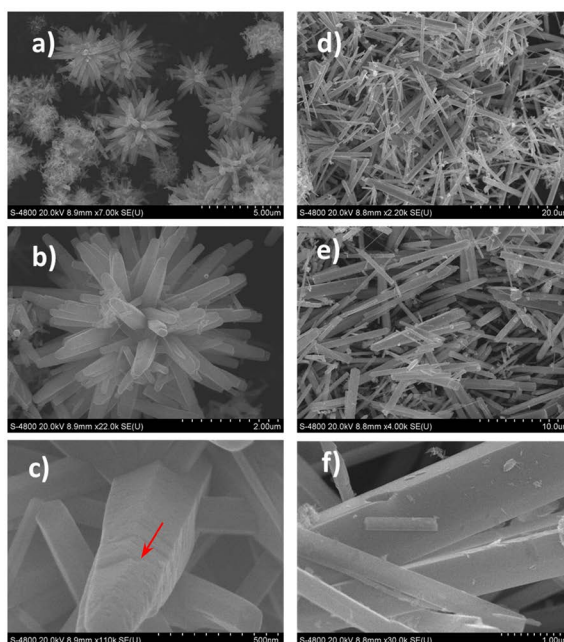


Figure 1. SEM images of ZnO-A (a, b, c) and ZnO-B (d, e, f) at different magnifications
图 1. 不同放大倍数的 ZnO-A (a, b, c) 和 ZnO-B (d, e, f) 的 SEM 图

图 1 是 ZnO-A 和 ZnO-B 的 SEM 图, 由图 1(a), 图 1(b) 可以看到, ZnO-A 呈现特殊的球体多枝状, 均匀的“触手”朝着四面八方伸展开来, 像一朵花, 每一根触手长约 $4.3\ \mu\text{m}$, 图 1(c) 给出了更加放大的 ZnO 枝状触手的照片, 六方棱柱的截面出现一层一层堆积褶皱的细节(图中红箭头)。值得注意的是, ZnO-A 结构中几乎见不到传统的纳米颗粒、纳米线之类的杂乱景象, “纳米花”的成型率极高。这种复杂的形态学特征必将产生优异的物理化学特性。相比之下, ZnO-B 的形貌略显杂乱无章, 如图 1(d), 图 1(e) 可见, 无规则堆积的短纳米棒相互交织, 长度约为 $30\ \mu\text{m}$, 图 1(f) 展现的单根纳米棒表面光滑无褶皱, 有圆柱和四方柱形。就 SEM 给出的二者形貌上的差异, 我们推测 ZnO-A 的催化性能要比 ZnO-B 好。

虽然 ZnO-A 和 ZnO-B 两种纳米结构的微观形貌大相径庭, 但是图 2(a) 的 XRD 图显示, 二者的晶体结构均一, 结晶度较好, 与 ZnO 标准卡(图中绿色直线)均一一对应, 无杂质峰。注意到在 $2\theta = 56^\circ$ 、 68° 时, ZnO-A 的峰明显比 ZnO-B 高, 可能会造成二者催化性能上的不同。

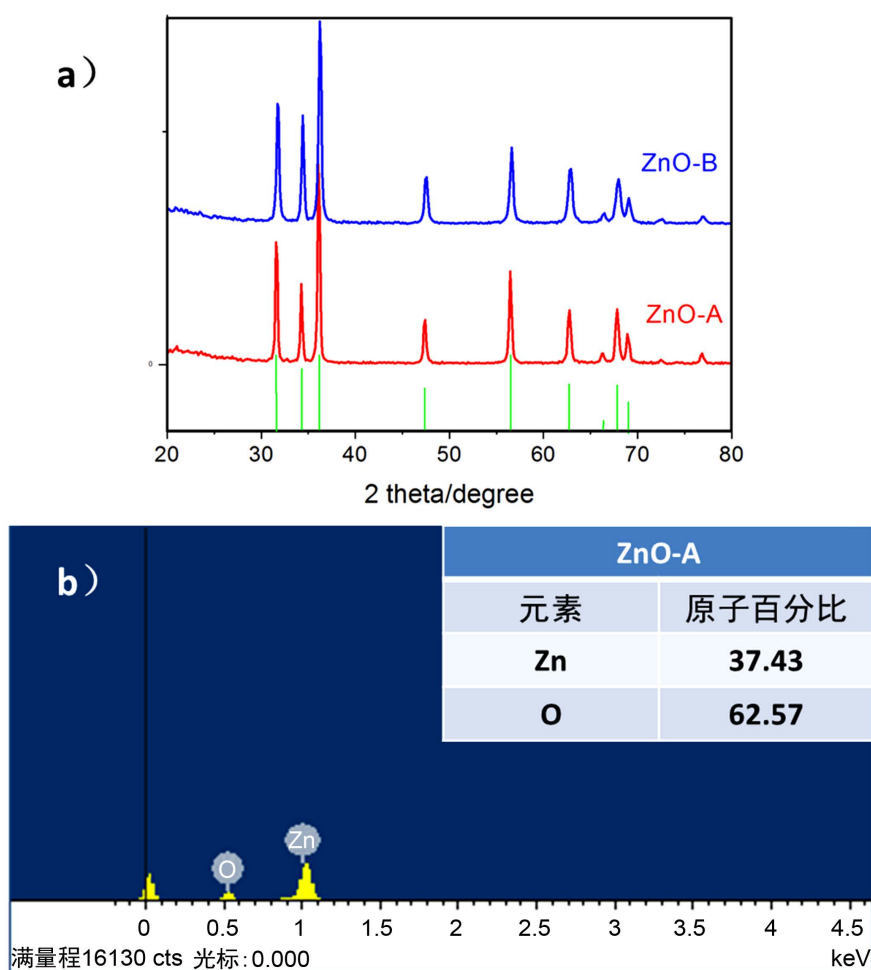


Figure 2. (a) XRD patterns of ZnO-A and ZnO-B; (b) EDX pattern of ZnO-A

图 2. (a) ZnO-A 和 ZnO-B 的 XRD 图; (b) ZnO-A 的 EDX 图

为了进一步确定 ZnO-A 和 ZnO-B 的光催化性能的优劣, 我们对二者做了紫外光降解罗丹明 B 的实验。称取相同质量的 ZnO 样品分别加入到 $50\ \text{mL}\ 1 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ 罗丹明 B 溶液, 暗吸附平衡后, 置于紫外灯下搅拌催化, 分时取样, 离心取清液, 用紫外可见分光光度计测试吸光度 A 的变化, 计算降解率, 并依据一级反应动力学方程计算速率常数 K, 结果如图 3 和表 1 所示。

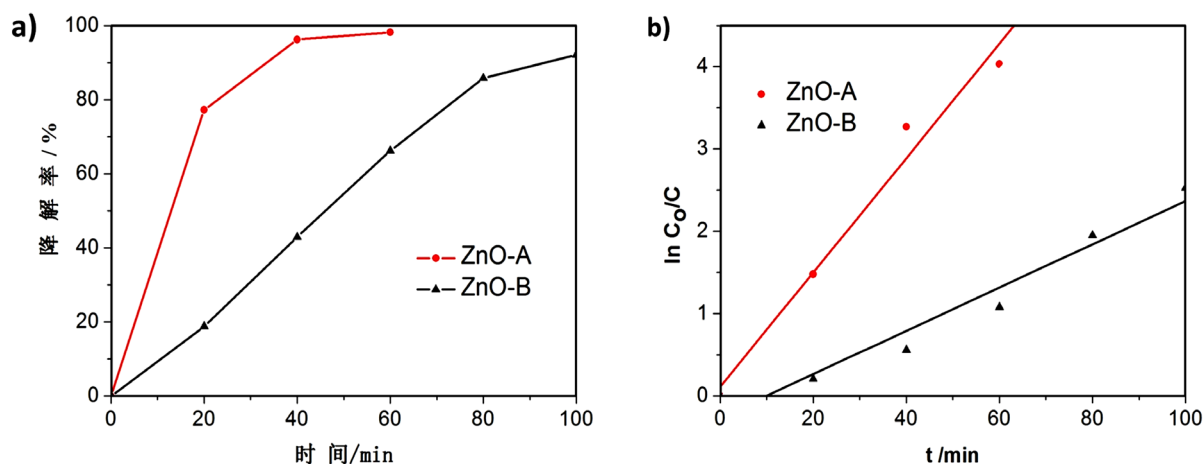


Figure 3. Degradation curve (a) and photodegradation kinetic curve (b) of rhodamine B catalyzed by ZnO-A and ZnO-B
图 3. ZnO-A 和 ZnO-B 对罗丹明 B 的降解率曲线(a)和光降解动力学曲线(b)

Table 1. Kinetic rate constant K of ZnO-A and ZnO-B for the degradation of rhodamine B

表 1. ZnO-A 和 ZnO-B 催化降解罗丹明 B 动力学方程速率常数 K

种类	ZnO-A	ZnO-B
速率常数 K	0.0694	0.0262

由上图表可知,以温和水热法制备的 ZnO-A 表现了更优的光催化活性,其反应速率是 ZnO-B 的 2.6 倍,对 ZnO-A 的 EDX 测试(图 2(b))表明 Zn、O 原子比例正确,无杂原子。综合 SEM、XRD 和 EDX 分析可知, ZnO-A 呈现出特殊而规整的微观形态,结晶性好,晶体缺陷少,比表面积大,为待降解的染料分子顺利进入和附着提供便利。值得一提的是, ZnO-A 结构中向四周伸出的“花瓣”,大大提高了光利用率,进一步促进了光降解效率。

综上所述,温和水热法构建的 ZnO-A 以其独特的形态学特征,高结晶度,展现出较为可观的光催化活性,30 min 降解率可达 90% 以上,化学动力学计算速率常数为 0.0694,为之后的 Ce 掺杂提供了有力保障。

3.2. Ce 掺杂 ZnO 纳米复合物的表征

虽然 ZnO-A 的光催化性能已相当可观,但是 ZnO 这种半导体的弊端也很明显:高禁带宽度 3.37 eV 限制其只能吸收太阳光中极少的紫外光,太阳光利用率较低;而且, ZnO 在光照下产生的电子-空穴对容易发生复合,从而限制其催化活性。鉴于此,在 ZnO 体系中掺入稀土元素 Ce,发挥特殊电子层结构的优势,捕获光生电子,降低电子-空穴复合几率,扩大吸收光波长范围,提高材料催化活性。以上述 ZnO-A 为原料,以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 Ce 源,在 NaOH 的乙醇溶液中,高压水热反应制得 Ce 掺杂 ZnO 复合材料,记为 Ce-ZnO,并对产品进行了相应的 SEM 和 XRD 表征。

图 4 是不同 Ce 含量的 Ce-ZnO 材料的 SEM 图,图 4(a)是 ZnO-A 在 Ce 含量为 0% 的情况下经反应体系后得到了产物形貌,注意到原本纳米花的特殊形貌已不复存在,但是球体表面短棒和颗粒大量富集,推断这是由于高温高压反应条件破坏了 ZnO-A 的结构。图 4(b),图 4(c),图 4(d)分别是掺 Ce 摩尔比为 1%, 2% 和 4% 的 ZnO 结构的 SEM 图,记为 1% Ce-ZnO, 2% Ce-ZnO 和 4% Ce-ZnO。从图可以看出,制备的 Ce 掺杂 ZnO 样品形貌都比较规整,基本呈短棒或颗粒,粒径比较均一,表面光滑。仔细观察可以发现,随着 Ce 掺杂量的增大, ZnO 粒径在不断减小,且堆积更加紧密,这可能是由于 Ce 的掺入影响了 ZnO 的结晶过程,抑制了晶体的生长。

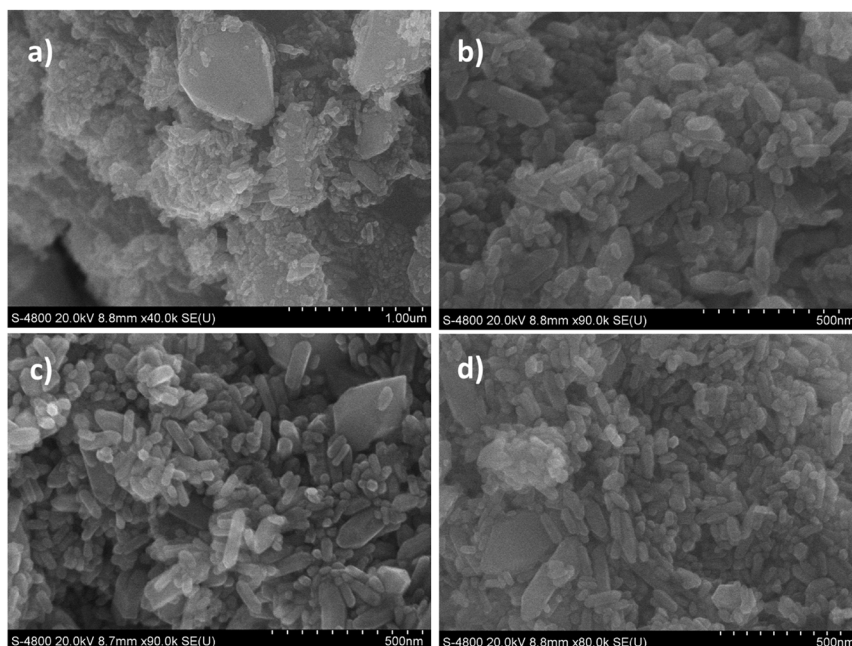


Figure 4. SEM images of Ce-ZnO materials with different Ce molar content: (a) 0% Ce-ZnO, (b) 1% Ce-ZnO, (c) 2% Ce-ZnO, (d) 4% Ce-ZnO

图 4. 不同 Ce 摩尔含量的 Ce-ZnO 材料的 SEM 图: (a) 0% Ce-ZnO, (b) 1% Ce-ZnO, (c) 2% Ce-ZnO, (d) 4% Ce-ZnO

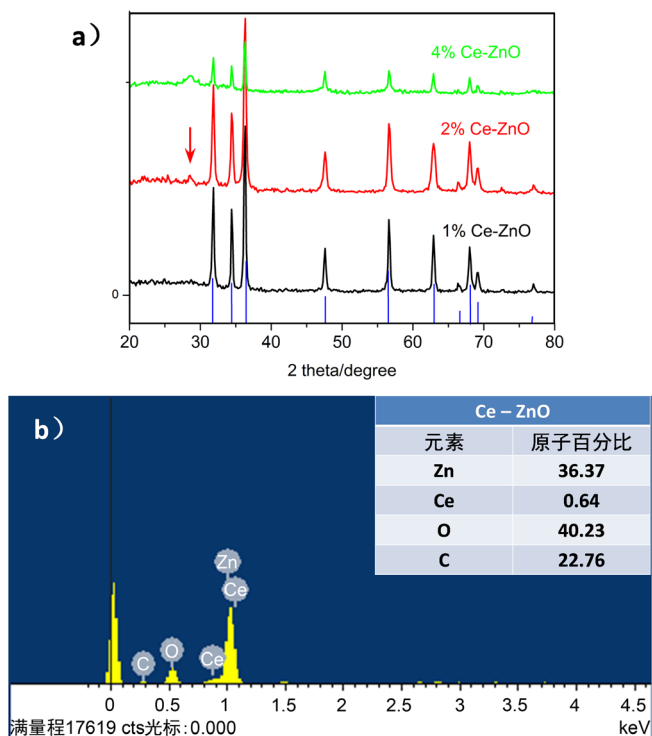


Figure 5. (a) XRD patterns of Ce-ZnO with different Ce contents; (b) EDX pattern of 2% Ce-ZnO

图 5. (a) 不同 Ce 含量的 Ce-ZnO 材料的 XRD 图; (b) 2% Ce-ZnO 材料样品的 EDX 图

为了找到不同 Ce 含量的 Ce-ZnO 材料之间的差异，我们对相应材料做了 XRD 测试，如图 5(a)所示，各组 Ce-ZnO 复合材料的 XRD 图谱均保持了之前 ZnO 的衍射峰，与蓝线的标准卡符合较好，这些

峰的峰型尖锐,且半峰宽较窄,表明该样品具有很高的结晶度,同时没有出现其它衍射峰,表明制备的样品纯度较高。在 1% Ce 掺杂后的 ZnO 的衍射曲线上没有检测出 CeO_2 的特征峰和其它杂峰,可能的原因是 Ce 处于高分散状态或者 Ce^{4+} 离子的掺入量过少, XRD 难以检测出。但是在 2% Ce-ZnO, 尤其 4% Ce-ZnO 样品的 XRD 图中,在 28.5° 出现 $\text{CeO}_2(111)$ 晶面的特征峰(图中红箭头所指),为面心立方结构。说明随着掺 Ce 量的增加,复合材料中 CeO_2 成分逐渐显现,也正是因为 Ce 成分不断增多,导致了原 ZnO 微观结构的变化,这一点在 SEM 图中可见。为了确认合成的 Ce-ZnO 产物中掺 Ce 量的准确度,我们对 2% Ce-ZnO 样品进行了 EDX 测试(图 5(b)),测得 Ce 与 Zn 的原子百分比为 $0.64:36.37 = 1.76\%$,接近 2%,表明掺入 Ce 的量是符合实验设计的。

众所周知,光催化剂的比表面积对光催化活性具有直接而显著的影响,一般来说,比表面积越大,光催化活性越高。我们利用氮气吸附-脱附测试技术分别对 ZnO-A 和 2% Ce-ZnO 复合物进行 BET 比表面积测试(图 6),比较 Ce 掺杂前后的比表面积变化。BET 测试结果表明 ZnO 的比表面积为 $34.635 \text{ m}^2/\text{g}$,孔径大小为 25.7 nm ,Ce-ZnO 复合物比表面积为 $81.907 \text{ m}^2/\text{g}$,孔径大小为 12.08 nm 。结果表明,Ce-ZnO 复合物的比表面积约为 ZnO 的 2.4 倍,比表面积越大意味着催化反应位点越多,此外 Ce 掺杂后复合材料的孔径从 25.7 nm 减小到 12.08 nm ,这种典型的介孔特征有利于光的吸收和光催化反应物的浓缩传递[10][11],对光催化活性具有显著的增强作用。

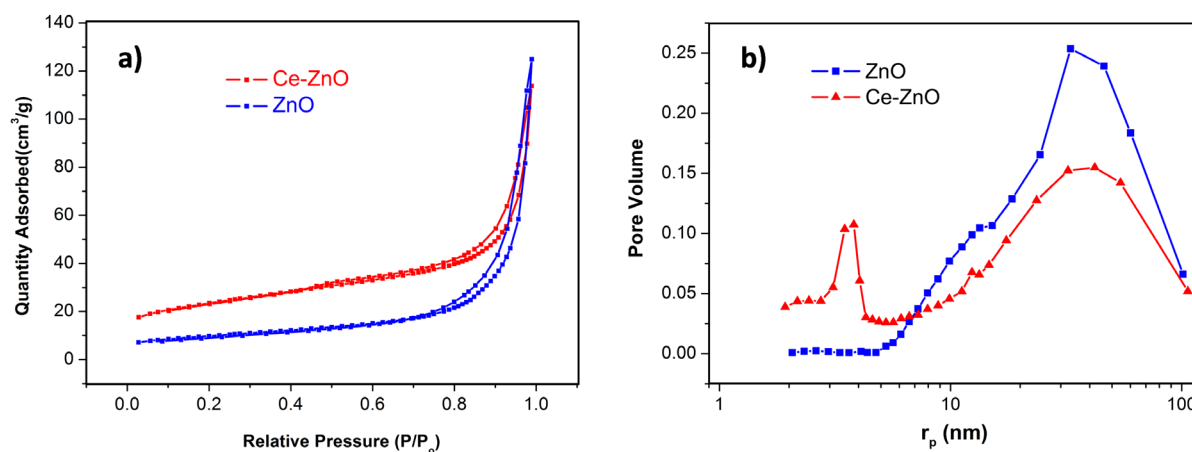


Figure 6. (a) Nitrogen sorption-desorption isotherms of ZnO and Ce-ZnO; (b) Pore size distribution of ZnO and Ce-ZnO
图 6. (a) ZnO 与 Ce-ZnO 复合物 N_2 吸附-脱附等温曲线; (b) ZnO 与 Ce-ZnO 复合物的孔径分布图

3.3. Ce-ZnO 催化性能研究

3.3.1. 不同 Ce 含量对光催化降解性能的影响

分别称取等量的不同 Ce 掺杂量的 Ce-ZnO 复合物,加入到相同浓度等量罗丹明 B 溶液,暗吸附平衡后,置于紫外灯下搅拌催化,分时取样,离心取清液,用紫外可见分光光度计测试罗丹明 B 浓度的变化,得到图 7 的光催化动力学曲线。

由图 7 和表 2 可知,掺杂 Ce 之后的 ZnO 催化能力确实得以提高,均比单纯的 ZnO 的催化性能好,而且 Ce 掺杂量在 2% 时具有最高的光催化活性,其速率常数 K 值是纯 ZnO 的 1.6 倍。最优值之前随着 Ce 掺杂量的增加,样品的光催化能力逐渐增强,当掺杂量超过 2% 后,随着 Ce 掺杂量的增加,样品的光催化能力反而下降。这是因为,一方面 Ce 作为稀土元素,具有复杂的能级结构,Ce 离子掺入 ZnO 后,会在其禁带中引入新的杂质能级,减小禁带宽度,降低带隙能,扩大 ZnO 吸收光谱的响应范围,从而提高了光子的利用率,增强了 ZnO 的光催化活性。另一方面,Ce 的电子层结构($[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$)中,存在未

配对的 4f 层电子, 能够促进界面电荷转移, 并且抑制光生电子 - 空穴对的复合。Ce 离子作为一种路易斯酸, 比 O_2 分子更容易捕获电子, 当 ZnO 受到光激发, 产生光生电子时, 间隙位置的 Ce^{4+} 能够有效地将其捕获, 使其与催化剂表面吸附的 O_2 分子反应, 生成超氧离子自由基 ($\cdot O_2^-$), 进而完成光催化降解罗丹明 B 的过程, 具体过程如反应(1)~(5)所示。但是当 Ce^{4+} 的掺入量太多时, 又会成为电子 - 空穴对的复合中心, 加速了电子 - 空穴的复合, 反而抑制了 ZnO 的光催化性能。

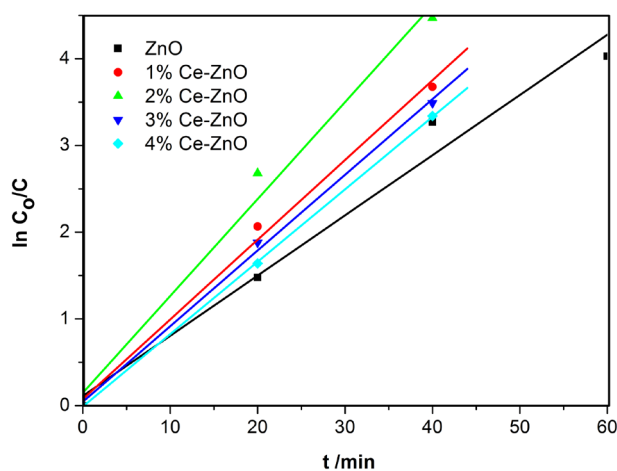


Figure 7. Kinetics of Rhodamine B photodegradation of Ce-ZnO with different Ce doping contents
图 7. 不同 Ce 掺杂量的 Ce-ZnO 复合物的罗丹明 B 光降解动力学曲线

Table 2. Kinetic rate constant K of Rhodamine B degradation by Ce-ZnO with different Ce doping amounts
表 2. 不同 Ce 掺杂量的 Ce-ZnO 复合物降解罗丹明 B 动力学速率常数 K

n_{Ce}/n_{ZnO}	0%	1%	2%	3%	4%
速率常数 K	0.0694	0.0919	0.1117	0.0872	0.0835

3.3.2. 紫外光下催化剂降解罗丹明 B 行为

取 0.075 g 2% 的 Ce-ZnO 纳米复合物, 加入 50 mL 1×10^{-5} mol/L 罗丹明 B 溶液, 同样方法测试光催化降解性能。由图 8 可看出, 反应时间为 1 h, 罗丹明 B 被 Ce-ZnO 复合物逐渐降解, 吸光度值越来越低。

3.3.3. 日光下催化剂降解罗丹明 B 行为

将 ZnO-A, 2% Ce-ZnO 各称取 0.075 g 于 100 mL 烧杯中, 各加入 50 mL 1×10^{-5} mol/L 罗丹明 B, 在暗室内吸附平衡 20 min, 在正午日光直射下降解, 搅拌, 分时取样, 离心取清液, 用紫外可见分光光度计测试罗丹明 B 浓度的变化, 得到图 9。

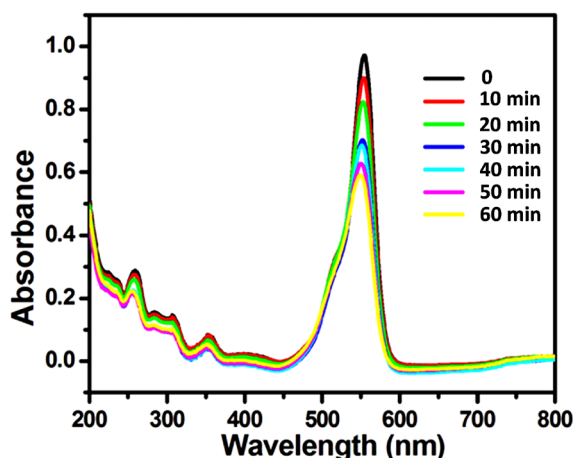


Figure 8. UV absorption curves of rhodamine B at different times
图 8. 不同时刻罗丹明 B 的紫外全波段吸收图

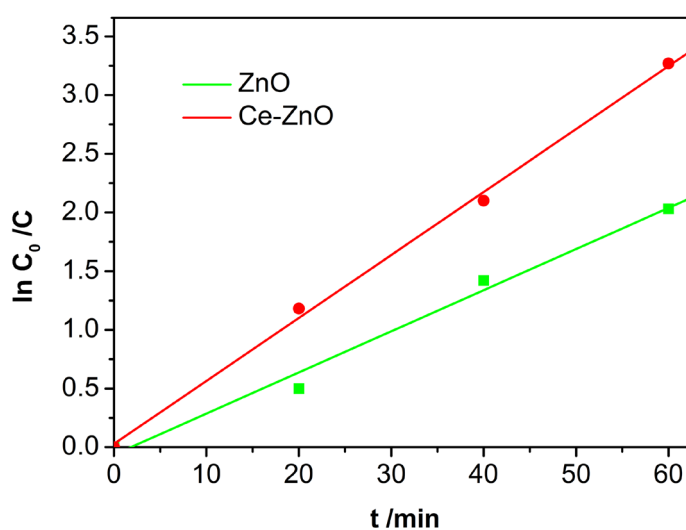


Figure 9. Photocatalytic kinetics curves of ZnO-A and 2% Ce-ZnO in sunlight
图 9. 日光下 ZnO-A, 2% Ce-ZnO 的光催化动力学曲线

Table 3. Kinetic rate constant k for degradation of rhodamine B by ZnO-A and 2% Ce-ZnO in sunlight
表 3. 日光下 ZnO-A, 2% Ce-ZnO 降解罗丹明 B 动力学速率常数 k

催化剂	ZnO-A	2% Ce-ZnO
速率常数 k	0.0362	0.0541

由图 9 和表 3 看出, 日光下 2% Ce-ZnO 比 ZnO-A 催化活性高, 掺杂了 2% Ce 之后速率常数变为纯 ZnO 的 1.5 倍。光催化活性增强的核心原理都与拓宽的光响应反应、改进的光生载流子分离效率和增强的吸附能力有关。稀土 Ce 的电子层结构: $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$, 特殊的 4f 电子层, 掺杂后会产生较多的电子能级来捕获光生电子和空穴, 从而抑制电子-空穴对复合, 如图 10, 且 Ce 的离子半径为 0.114 nm, 远大于 Zn^{2+} 的半径, 所以在掺杂后较容易在 ZnO 表面替代 Zn^{2+} 引起晶格畸变, 从而提高催化剂的活性。而且, 稀土 Ce 禁带较窄, 可吸收较宽波长的光线, 复合之后提高了太阳光利用率, 故在太阳光照下掺 Ce 的 ZnO 催化活性高。

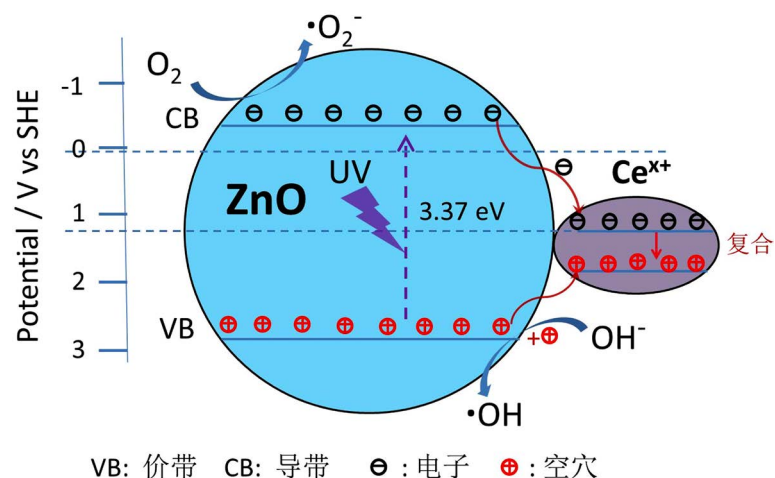


Figure 10. Schematic photocatalytic mechanism of Ce-doped ZnO

图 10. Ce 掺杂 ZnO 光催化降解机理图

4. 结论

采用温和水热法一步得到形貌特殊的 ZnO 纳米花结构，其光催化反应速率是普通 ZnO 纳米结构的 2.6 倍，在掺杂了 2% 的 Ce 之后光催化反应速率进一步提高了 1.6 倍，说明结构优化和稀土元素掺杂的功能修饰策略有效提高了 ZnO 的光催化活性，为实现更高效的半导体纳米光催化剂的构建提供了新思路。

基金项目

浙江省大学生科技创新活动计划暨新苗人才计划项目(851919029)，浙江省自然科学基金青年项目(LQ19B030005)。

参考文献

- [1] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] 桥本和仁, 藤岛昭. 图解光催化技术大全[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [3] Palmisano, G., Augugliaro, V., Pagliaro, M., *et al.* (2007) Photocatalysis: A Promising Route for 21st Century Organic Chemistry. *Chemical Communications*, **33**, 3425-3437. <https://doi.org/10.1039/b700395c>
- [4] Hurtley, A.E., Cismesia, M.A., Ischay, M.A., *et al.* (2011) Visible Light Photocatalysis of Radical Anion Hetero-Diels-Alder Cycloadditions. *Tetrahedron*, **67**, 4442-4448. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.02.066>
- [5] Serpone, N. and Emeline, A.V. (2012) Semiconductor Photocatalysis—Past, Present, and Future Outlook. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **3**, 673-677. <https://doi.org/10.1021/jz300071j>
- [6] 余长林, 杨凯, 余济美, 彭鹏, 操芳芳, 李鑫, 周晓春. 稀土 Ce 掺杂对 ZnO 结构和光催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2011(2): 505-512.
- [7] Li, R.R., Cao, J.J., Huang, Y.R., Yao, Y.F., Zhang, Z.K., Fan, H.J., Zhao, J. and Han, D.M. (2019) Polyionic Liquids (PIL) Promoted Ce Doped ZnO for the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B (RhB). *Chemistry Select*, **4**, 10748-10755. <https://doi.org/10.1002/slct.201902040>
- [8] Armelao, L., Bottaro, G., Pascolini, M., *et al.* (2008) Structure-Luminescence Correlations in Europium-Doped Sol-Gel ZnO Nanopowders. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 4049-4054. <https://doi.org/10.1021/jp710207r>
- [9] Zhou, X.F., Zhang, D.Y., Zhu, Y., *et al.* (2006) Mechanistic Investigations of PEG-Directed Assembly of One-Dimensional ZnO Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 25734-25739. <https://doi.org/10.1021/jp0643855>
- [10] Yu, J.G., Wang, W.G., Cheng, B. and Su, B.L. (2009) Enhancement of Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂

Powders by Hydrothermal Surface Fluorination Treatment. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 6743-6750. <https://doi.org/10.1021/jp900136q>

- [11] Bavykin, D.V., Friedrich, J.M. and Walsh, F.C. (2006) Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, **18**, 2807-2824. <https://doi.org/10.1002/adma.200502696>