

# Effect of Lanthanum Ion on Crystal Structure and Photocatalytic Activity of Cerium Oxide

Yue Chen, Li Zhang, Zhu Liu, Kehui Qiu\*

Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan  
Email: [qkh@cdu.edu.cn](mailto:qkh@cdu.edu.cn)

Received: Nov. 8<sup>th</sup>, 2017; accepted: Nov. 22<sup>nd</sup>, 2017; published: Nov. 29<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

Rare earth oxides with different cerium lanthanum ratios were prepared by hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis) and photocatalytic degradation of methylene blue (PDMB) were used to characterize them. XRD results showed that the prepared samples show the ceria crystal structure of fluorite cubic structure. The incorporation of La makes the diffraction peak shift to the low angle, and reduces the grain size. SEM showed that the samples presented spherical nanoparticles, and the particle size decreased with the increase of lanthanum content. EDX analysis showed that the obtained product had high purity and the composition was consistent with the experimental design. The UV-visible diffuse reflectance spectra show that the incorporation of  $\text{La}^{3+}$  can change the  $\text{CeO}_2$  band gap and the UV absorption intensity regularly. PDMB also confirmed that the photocatalytic rate of pure cerium oxide samples was the highest, while the pure lanthanum oxide was only absorbable because of its largest band gap.

## Keywords

Lanthanum, Cerium Oxide, Doped, Crystal Structure, Photocatalytic

## 镧离子对氧化铈晶体结构及光催化活性的影响

陈越, 张力, 刘铸, 邱克辉\*

成都理工大学, 四川 成都  
Email: [qkh@cdu.edu.cn](mailto:qkh@cdu.edu.cn)

收稿日期: 2017年11月8日; 录用日期: 2017年11月22日; 发布日期: 2017年11月29日

\*通讯作者。

## 摘要

本文采用水热法制备了不同铈镧比例的稀土氧化物。通过X射线衍射(XRD), 扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDX)、紫外可见漫反射光谱仪(UV-vis)以及光催化降解亚甲基蓝实验等进行了分析表征。XRD表明所制备的镧掺杂的稀土氧化物均为立方萤石型结构的氧化铈, 在80% La掺杂情况下, 仍然具有较强的特征衍射峰。La的掺入使衍射峰向低角度偏移, 半峰宽变宽; SEM表明, 样品呈现类球形的纳米颗粒, 且粒径随着镧含量的增加而减小, EDX证明所得产物纯度高, 成分与实验设计一致。紫外可见漫反射光谱表明La<sup>3+</sup>的掺入使CeO<sub>2</sub>禁带宽度和紫外吸收强弱呈规律变化。亚甲基蓝光催化实验表明纯氧化铈样品的光降解率最大; 而纯氧化镧因为禁带宽度大, 只有吸附作用。

## 关键词

镧, 氧化铈, 掺杂, 晶体结构, 光催化

Copyright © 2017 by authors 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

氧化铈由于具有独特的立方晶系萤石型晶体结构和储氧能力, 广泛应用于发光材料、催化剂、紫外吸收剂等领域[1] [2] [3]。但是由于电子禁带宽度大(2.94 eV) [4], 可见光利用率低, 极大限制了氧化铈的应用。通过掺杂以减小氧化铈的禁带宽度, 成为近年来研究的热点之一[5]。在氧化铈中掺杂的元素除了过渡金属元素如 Fe, Ni, Cu 等外[6], 稀土元素的掺杂氧化铈研究的较多。

K. Krishna 等(2007)研究了稀土 La, Pr, Sm, Y 改性二氧化铈的物理化学性质[7]。S. V. Chavan 等(2008)合成了 Gd, Sm 掺杂的纳米晶二氧化铈粉末[8]。贺素姣等(2016)得到了 Gd<sup>3+</sup>离子掺杂 CeO<sub>2</sub>, 并研究了其离子电导率[9]。

在稀土元素中, La<sup>3+</sup>和 Ce<sup>4+</sup>离子半径十分接近, 分别为  $1.061 \times 10^{-10}$  m 和  $0.94 \times 10^{-10}$  m [10], 但存在电荷差异, 因此 La<sup>3+</sup>的掺杂引起了广大研究者的兴趣。研究表明, La<sup>3+</sup>掺杂氧化铈以氧化铈固溶体的形式存在, 可保持氧化铈的萤石立方型晶体结构类型[11] [12] [13] [14]。Basu 指出 La<sup>3+</sup>掺杂后可影响氧化铈的晶面生长方向[11]。A. Bueno-López 等(2005)证实 La<sup>3+</sup>阳离子能取代 CeO<sub>2</sub> 晶格中的 Ce<sup>4+</sup>阳离子形成固溶体[15]。当 La<sup>3+</sup>掺杂量达到 30% [16], 40% [17], 50% [18]后, 萤石立方晶体结构仍然可以维持。但是在 50%掺杂条件下, 压力超过 22.6 GPa 会破坏其晶体稳定性[18]。Gong. W 等发现只要 La 含量不超过 80%, Ce-La 合金被氧化后均形成 CeO<sub>2</sub> 为基的固溶体[19]。

镧离子的半径大于铈离子的半径, 是造成氧化铈晶格畸变的主要原因[20]。A. Rangaswamy 等(2015)研究表明, 掺杂 La 后的 CeO<sub>2</sub> 材料表现出较小的微晶尺寸, 具有比纯 CeO<sub>2</sub> 更高的 BET 表面积[17]。Wang L 也证明掺杂后, 氧化铈的结晶性会变差, 晶粒更细小[17] [21]。Hou X 等(2016)将 La<sup>3+</sup>引入 CeO<sub>2</sub> 中后在高温条件下不仅可以细化晶粒, 还可以稳定主体晶格, 认为 La 能阻碍烧结[22]。

掺镧氧化铈应用于光催化降解有机染料方面的报道较少。马娟宁考察了 La 掺杂 CeO<sub>2</sub> 在 300 W 紫外灯照射下, 添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为电子捕获剂, 对亚甲基蓝溶液的降解情况[23]。尽管 30% La 掺杂 CeO<sub>2</sub> 表现出

较好的效果,但所用光源功率过大,而且在紫外灯照射下  $\text{H}_2\text{O}_2$  自身对亚甲基蓝也有较强的降解作用,不能因此认定 La 掺杂能提高氧化铈的光催化效果。

前人对 La 掺杂氧化铈的研究主要集中在晶胞。在晶体结构变化研究中,普遍认为 La 的掺杂都会使得  $\text{CeO}_2$  的晶胞膨胀,晶格常数变大以及晶粒尺寸更细小,但是对禁带宽度及光催化活性的研究较少,因此本文分析晶体结构变化,着重研究了 La 掺杂对氧化铈禁带的变化,并以光催化降解实验验证禁带宽度与光催化降解效率的关系。

## 2. 实验

### 2.1. 原料

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 纯度均为 99.99%, 四川科龙试剂有限公司; NaOH, 分析纯, 四川科龙试剂有限公司; 蒸馏水, 实验室自制。

### 2.2. 过程

采用水热法合成镧掺杂的氧化铈。按照摩尔比( $\text{Ce}:\text{La} = 10:0, 8:2, 5:5, 2:8, 0:10$ )称量六水硝酸铈( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 六水硝酸镧( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 加入蒸馏水, 置于磁力搅拌器上搅拌使其溶解, 得到混合稀土溶液。称量一定量的固体 NaOH 加蒸馏水溶解后, 在磁力搅拌作用下, 将硝酸稀土溶液缓慢滴加到 NaOH 溶液中, 继续搅拌 20 min 后转移至内衬为聚四氟乙烯(容积 100 ml)的水热反应釜中, 定容 75 ml。将反应釜置于一定温度的烘箱中反应一段时间后冷却取出。将水热反应后得到的悬浊液用去离子水抽滤洗涤, 重复三次后, 放入温度为  $120^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 12 h。最后在  $400^\circ\text{C}$  马弗炉中热处理 2 h, 取出研磨得到产物。

### 2.3. 表征

本文中样品的物相、晶体结构、晶化程度分析采用丹东方园 DX-2700 型 X 射线粉晶衍射分析仪, 其中  $\text{CuK}_\alpha$  射线,  $\lambda = 0.154184 \text{ nm}$ , 扫描范围  $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ , 管电流 30 mA, 管电压 40 kV, 扫描速度  $0.05^\circ/\text{min}$ 。试样微观形貌采用 FEI Inspect F50 型场发射扫描电子显微镜表征, 加速电压为 10 kV。测试前对试样镀金处理以减少电荷累积。用扫描电镜自带的 OctaneSuper 型能谱仪(EDAX 公司)对样品进行成分测试。

紫外吸收光谱采用安捷伦 CARY 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计进行测定, 以  $\text{BaSO}_4$  粉末为参比, 扫描范围 200~700 nm。样品的光降解性能以紫外光催化降解亚甲基蓝(5 mg/L)来表征。光源采用功率 35 W, 波长 253.7 nm 的低压汞灯。量取 100 ml 亚甲基蓝溶液置于 100 ml 的烧杯中, 并加入合成的铈镧稀土氧化物粉末 0.1 g, 在黑暗环境中, 避光搅拌 30 min, 使粉末在溶液中达到吸附-脱附平衡。然后置于汞灯下光照, 同时用磁力搅拌器搅拌。取样时间间隔 1 h, 将所取得的上层清液进行离心分离, 转速为 4000 r/min, 离心 5 min。离心得到的上层清液, 利用紫外可见分光光度计测定 665 nm 处亚甲基蓝特征波长的吸收率 A, 并通过公式  $D = (1 - A/A_0) \times 100\%$  计算相应的降解率 D。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 掺杂 $\text{CeO}_2$ 粉体的 XRD 分析

图 1 显示的是不同镧铈摩尔比产物的 XRD 图, 其中  $\text{Ce}:\text{La} = 10:0$  和  $\text{Ce}:\text{La} = 0:10$  产物的衍射峰分别与  $\text{CeO}_2$  标准卡片(编号为 PDF#34-0394)和  $\text{La}_2\text{O}_3$  标准卡片(PDF#05-0602)的特征峰对应, 无其他杂峰产生, 说明实验获得的是纯度较高的氧化铈(空间群:  $\text{Fm-}3\text{m}$  (225))和氧化镧(空间群:  $\text{P-}3\text{m1}$  (164))。当镧掺杂浓度从 0% 提高到 80%, 产物的物相与氧化铈一致, 在 80% 掺杂量下, 即镧铈摩尔比为 4:1 时, 产物仍然

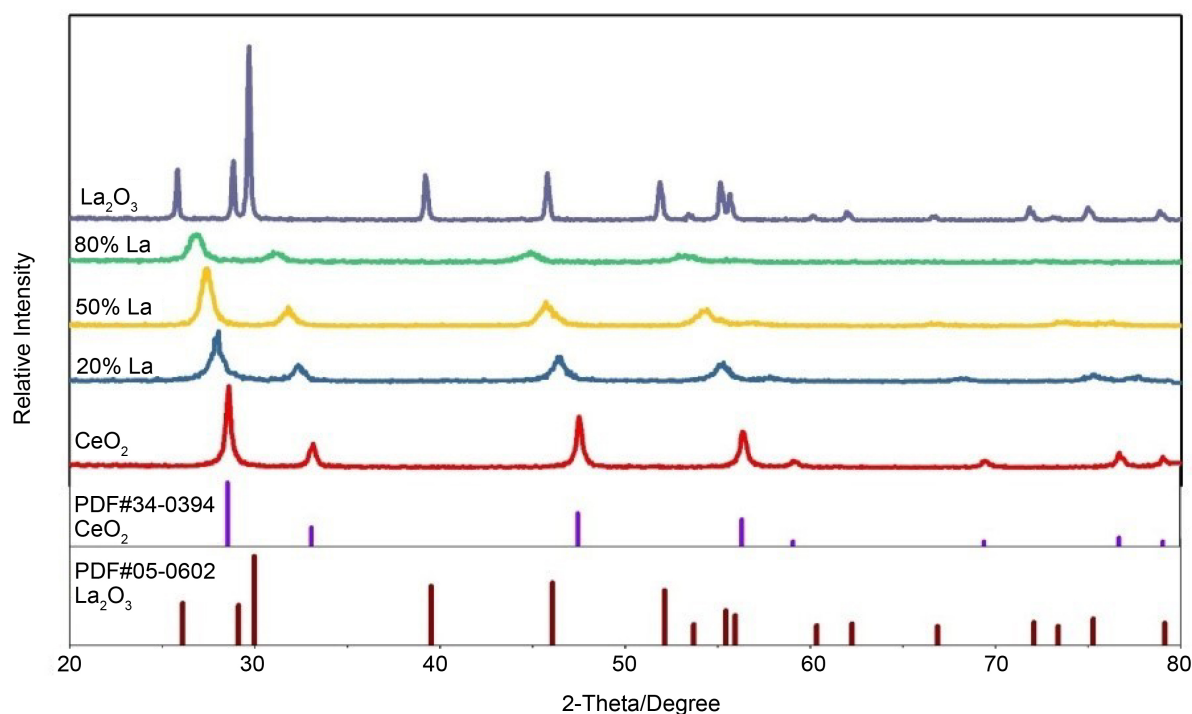


Figure 1. XRD patterns of different molar ratios  
图 1. 不同镧铈摩尔比的 XRD 图

保持着  $\text{CeO}_2$  的萤石立方晶体结构类型。这与姜银举等研究结果一致：当镧的摩尔分数在 5%~85% 范围内时，铈镧稀土氧化物  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  都是以  $\text{CeO}_2$  面心立方结构存在[24]。

从图 1 还可以看出，随着镧浓度的增大，XRD 衍射峰的峰强度逐渐变弱，半高宽变大， $\text{CeO}_2$  的结晶性变差。这是因为  $\text{La}^{3+}$  的离子半径为  $1.061 \times 10^{-10} \text{ m}$ ， $\text{Ce}^{4+}$  的离子半径为  $0.94 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，三价稀土  $\text{La}^{3+}$  与四价的  $\text{Ce}^{4+}$  的离子半径差异达到 13.29%，而且不等价离子的替换会造成氧空位，从而影响晶体的完整性。因此过的 La 必然阻碍  $\text{CeO}_2$  的结晶，从而导致衍射峰变宽。

图 2 显示的是样品在  $2\theta$  角为 25~35 之间的精细扫描图。如图 2 所示，特征衍射峰明显向低角度方向发生偏移，而以上 XRD 图都是在相同的实验测试条件下得到的，纯的氧化铈最强峰角度为  $28.60^\circ$ ，随着镧掺入量的增加，依次偏移到了  $28.05^\circ$ ， $27.45^\circ$ ， $26.75^\circ$ 。由于面心立方八面体间隙大于面心立方四面体间隙，因此无论是以全部为铈离子还是以氧离子为主的八面体， $\text{La}^{3+}$  离子半径 ( $1.061 \times 10^{-10} \text{ m}$ ) 都远大于此八面体间隙 ( $\text{Ce}$  为主的八面体间隙为  $0.94 \times 10^{-10} \text{ m} \times 0.414 = 0.389 \times 10^{-10} \text{ m}$ ；氧原子为主的八面体间隙为  $0.66 \times 10^{-10} \text{ m} \times 0.414 = 0.275 \times 10^{-10} \text{ m}$ )，因此  $\text{La}^{3+}$  很难进入晶格间隙形成间隙固溶体。

$\text{La}^{3+}$  的离子半径为  $1.061 \times 10^{-10} \text{ m}$ ， $\text{Ce}^{4+}$  的离子半径为  $0.94 \times 10^{-10} \text{ m}$ ， $\text{O}^{2-}$  离子半径为  $1.43 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，因此无论从离子半径还是电荷平衡的角度， $\text{La}^{3+}$  更容易取代  $\text{Ce}^{4+}$ ，形成置换固溶体，最终形成以氧化铈为基体的萤石立方晶体结构。随着镧的掺杂浓度增大，衍射峰向低角度偏移的角度也随之增大。这是因为  $\text{La}^{3+}$  离子半径比  $\text{Ce}^{4+}$  大，取代会造成晶格膨胀。根据布拉格公式  $2d\sin\theta = n\lambda$  可知，晶面间距的增大必然导致  $\text{CeO}_2$  的衍射峰向低角度偏移。

用软件 Jade6.5 对上述粉体的晶格常数、晶胞体积、晶面间距进行了拟合计算，

结果见表 1。如表 1 所示，水热法合成得到的纯  $\text{CeO}_2$  晶体常数  $a$  实测值为  $0.5416 \text{ nm}$ ，与理论值  $0.5411 \text{ nm}$  相近；纯  $\text{CeO}_2$  晶体的  $d_{111}$  和  $d_{220}$  晶面间距分别为  $0.3142 \text{ nm}$  和  $0.1923 \text{ nm}$ ，晶粒尺寸为  $92 \text{ nm}$ 。

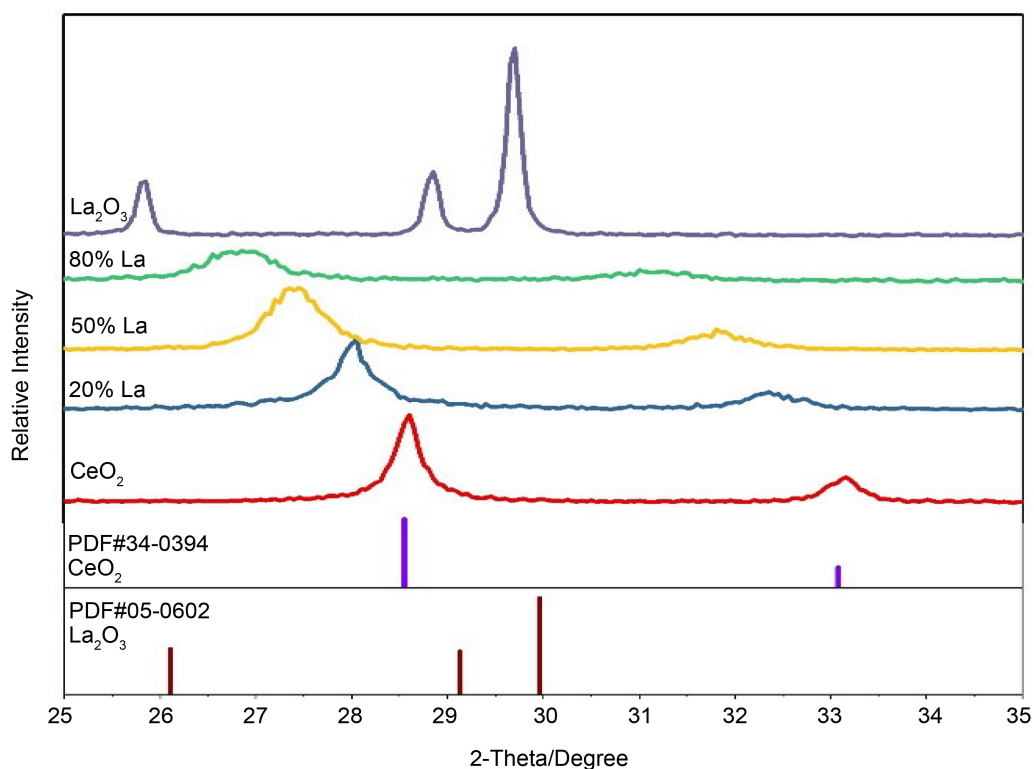


Figure 2. XRD patterns of certain range of fine scanning

图 2. 样品一定角度范围精细扫描 XRD 图

Table 1. Crystal parameters of the CeO<sub>2</sub> doped by different content of La ion

表 1. 不同 La 离子掺杂后 CeO<sub>2</sub> 的晶体参数

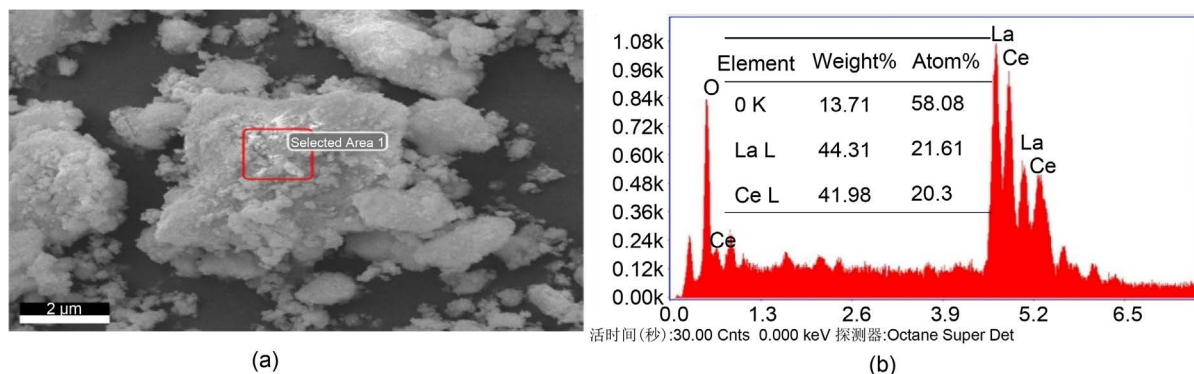
Samples	Lattice constanta (/nm)	Cell volume (nm <sup>3</sup> )	Average grainsize (nm)	d <sub>111</sub> (nm)	d <sub>200</sub> (nm)	d <sub>220</sub> (nm)
Theoretical value (CeO <sub>2</sub> ) (PDF#34-0394)	0.5411	0.1584	-	0.3123	0.2706	0.1913
0% La-CeO <sub>2</sub>	0.5416	0.1589	92	0.3142	0.2721	0.1923
20% La-CeO <sub>2</sub>	0.5459	0.1627	80	0.3145	0.2724	0.1926
50% La-CeO <sub>2</sub>	0.5633	0.1783	67	0.3219	0.2789	0.1971
80% La-CeO <sub>2</sub>	0.5701	0.1862	51	0.3357	0.2901	0.2056

随着 La 含量的增加, 晶面间距总体上呈现缓慢增大的趋势, 晶格常数也在增大, 依次为 5.459 Å、5.633 Å、5.701 Å, 尤其是掺镧 80% 时的晶格常数与纯的氧化铈相比, 晶格膨胀了 5.3%。而晶粒尺寸随着 La 含量的降低而逐渐减小, 依次为 92 nm、80 nm、67 nm、51 nm, 掺镧 80% 时晶粒尺寸相对纯 CeO<sub>2</sub> 减小了 44.5%。

### 3.2. 能谱分析

将 50% La-CeO<sub>2</sub> 样品进行能谱分析, 图 3(a) 为 EDX 分析所选取的区域, 图 3(b) 为相应的谱图和元素结果。

由能谱分析可以看出, 样品中主要的元素为氧、镧和铈, 不含有其他杂质元素。且镧铈的摩尔比接



**Figure 3.** Selected region (a) and EDX spectrum (b) of the 50% La-CeO<sub>2</sub> sample  
**图 3.** (a) 点分析所选区域; (b) 元素含量

近 1:1, 与实验投料量吻合。而 XRD 图谱分析表明, 对 50% La-CeO<sub>2</sub>, XRD 没有检测到氧化镧的特征峰。结合 EDX 和 XRD, 说明镧已掺杂入氧化铈晶格, 并以固溶体的形式存在。

### 3.3. SEM 分析

由图 4 可以看出, 不同 La 掺杂量的氧化铈样品都存在颗粒团聚, 但是一次颗粒尺寸在 100 nm 以下。晶粒呈现近球形。在相同放大倍数下, 随着 La<sup>3+</sup>浓度的提高, 颗粒之间的界线越来越模糊, 且粒径越来越小。说明 La<sup>3+</sup>的掺入会抑制 CeO<sub>2</sub>的结晶, 阻碍氧化铈晶体的形核和长大, 这与 XRD 计算所得的晶粒尺寸结果一致。实验中, 硝酸铈盐与碱 NaOH 反应先形成的是六方晶型的 Ce(OH)<sub>3</sub> 和 La(OH)<sub>3</sub>。在实验水热条件下, La(OH)<sub>3</sub> 不能转化为 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 因此 La 会以取代 Ce 的形式进入氧化铈晶格。但是 La 的掺入会导致氧化铈晶格畸变和晶格能量升高, 使得体系不能稳定存在。氧化铈晶粒越大, 晶格畸变能越大, 体系越不稳定。相反, 当掺杂氧化铈以较小的粒径存在时, 可以减小晶格畸变能, 有利于晶格的稳定。

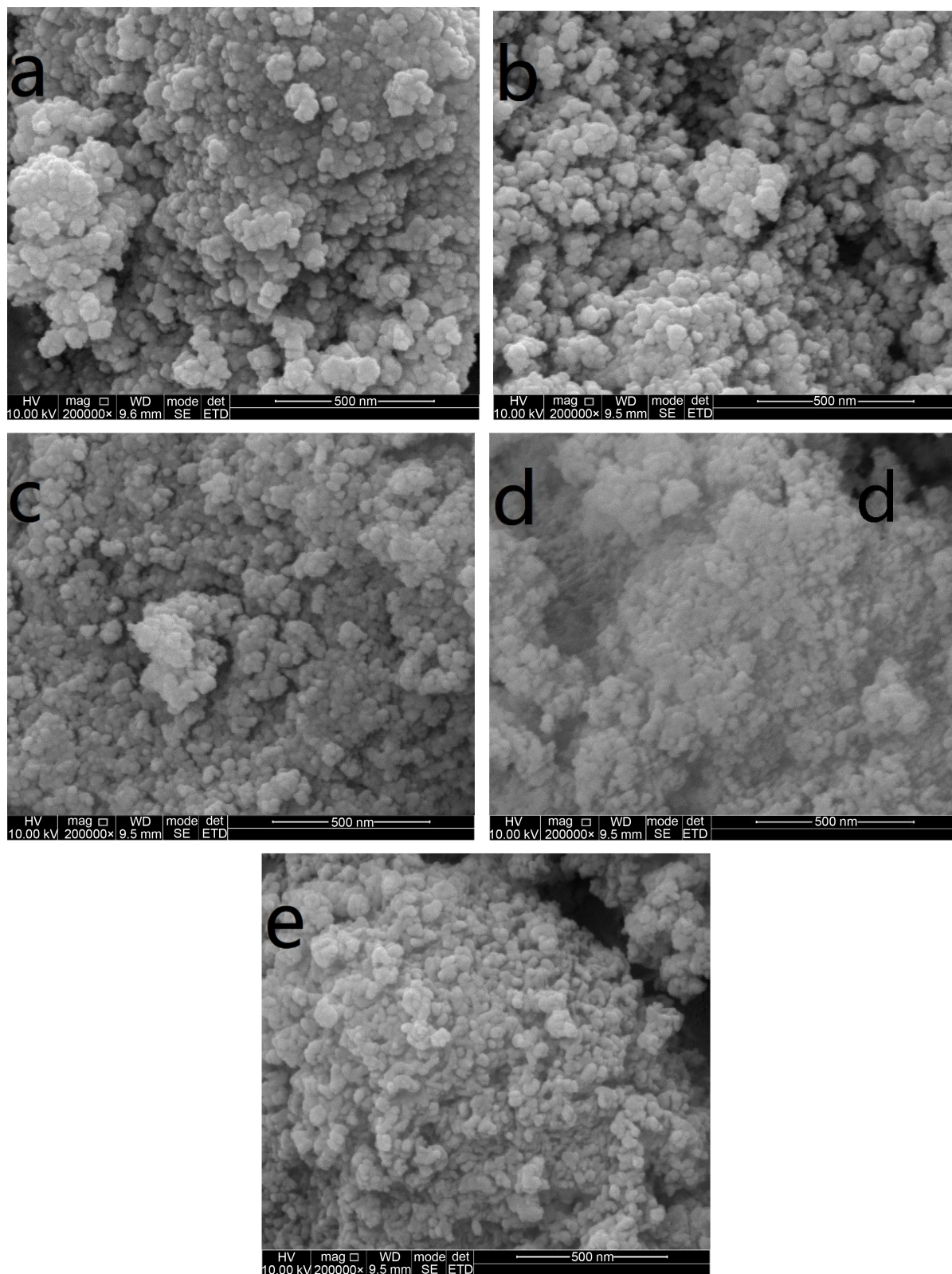
### 3.4. 紫外可见漫反射分析

对掺杂氧化铈固溶体进行紫外漫反射光谱分析, 可以用来考察掺杂离子对结构的影响及材料能隙的变化情况。

从图 5 可以看出, 紫外吸收值随着 La 含量上下摆动: 纯的 CeO<sub>2</sub> 和 50% La-CeO<sub>2</sub> 的紫外吸收较强, 而 20% La-CeO<sub>2</sub> 和 80% La-CeO<sub>2</sub> 的紫外吸收弱, 但两者的紫外吸收峰形状十分相近。这表明紫外吸收强弱和蓝移程度均存在一个掺杂极限值。

在可见光范围(390~780 nm)内, 不同掺杂浓度样品的紫外可见漫反射光谱趋势与纯 CeO<sub>2</sub> 的图谱基本相同, 从波长 480 nm 开始吸收, 吸收在 270 nm~370 nm 达到峰值。随着掺杂浓度的增大, 吸收边逐渐向低波长方向移动, 而当达到掺杂量 50%时, 吸收边随着掺杂量的增加又出现了红移的现象。当掺杂量继续增加到 80%时, 又出现了蓝移。在吸收范围(200~700 nm)内, 光谱总体呈现出先蓝移后红移再蓝移的现象, 与张国芳的研究结果一致[20]。一方面是 Ce<sup>3+</sup>和 Ce<sup>4+</sup>价态转变中, 引起了静电势效应导致带隙的蓝移[25]; 另一方面是因为 La 的掺入造成晶格畸变, 影响相应的吸收性能[26]。

由于 CeO<sub>2</sub> 的带间跃迁方式为直接跃迁。为了估算样品的禁带宽度值, 采用(Ahv)<sup>2</sup>对 hv 作图(图 6), 其中 A 代表吸收率, hv 代表光子的能量, 单位为 eV。反向延长插图中线性部分的曲线与 X 轴交点的值即为样品的直接半导体禁带宽度。结果表明, 纯氧化铈的禁带宽度为 3.074 eV, 而 20%、50%及 80% La 掺杂的氧化铈, 禁带宽度分别为 3.115、3.087、3.127 eV。禁带宽度的变化, 引起了吸收边的红移或者蓝移, 主要来源于量子尺寸效应和杂质能级效应的协同影响。随着 La 掺入量的增加, 粒度减小,



**Figure 4.** SEM images of cerium lanthanum rare earth oxides with different La concentrations (a): 0%, (b): 20%, (c): 50%, (d): 80%, (e): 100%

**图 4.** 不同掺 La 浓度(a): 0%, (b): 20%, (c): 50%, (d): 80%, (e): 100% 铈镧稀土氧化物的 SEM 图

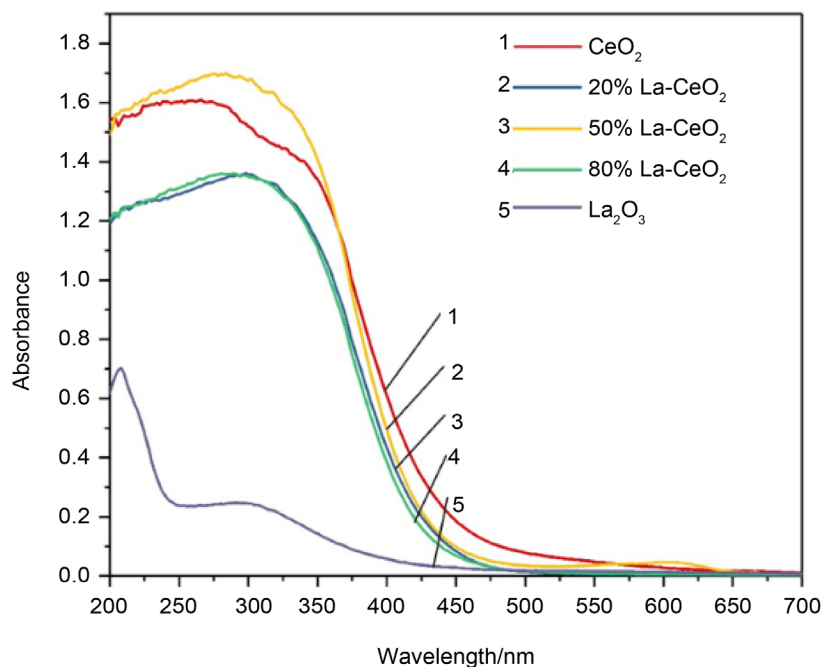


Figure 5. Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra of cerium oxide doped with different lanthanum concentrations

图 5. 不同镧浓度掺杂的氧化铈紫外可见漫反射光谱

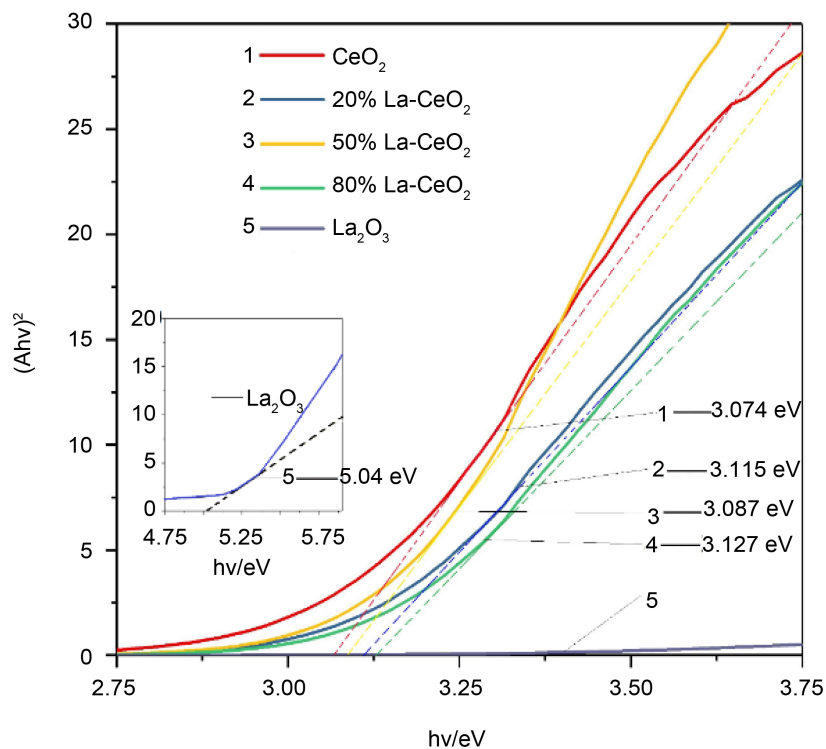


Figure 6. Functions of  $h\nu$  and  $(Ah\nu)^2$  of cerium oxide: (1. La-0%, 2. La-20%, 3. La-50%, 4. La-80%, 5. La-100%)

图 6. 氧化铈的  $h\nu$  和  $(Ah\nu)^2$  的函数关系图: (1. La-0%, 2. La-20%, 3. La-50%, 4. La-80%, 5. La-100%)



量子尺寸效应会引起能隙增大[27]。同时由于掺杂浓度逐渐增大,晶格缺陷逐渐增多,引起缺陷能级及杂质能级效应,激发态与基态能带变小,导致分子内电荷分布发生变化,此时杂质能级会使得能隙变小。在两种相反作用的影响下,出现了掺杂氧化铈禁带宽度随着La的浓度不同而呈现先增大后减小再增大的情况。因此 $\text{La}^{3+}$ 的掺入会造成 $\text{CeO}_2$ 禁带宽度和紫外吸收强弱的变化。

为了验证能带间隙的变化,将水热合成的样品用于光催化性能测试。以亚甲基蓝溶液(5 mg/L)模拟有色染料废水进行光催化降解,其降解率与光反应时间关系如图7所示。

从图中可以看出,随着光催化反应时间的延长,掺杂 $\text{La}^{3+}$ 的 $\text{CeO}_2$ 降解亚甲基蓝的降解率逐渐增大。当反应时间为5 h时,降解率最大的催化剂为纯的 $\text{CeO}_2$  (35%),其次为掺杂50%的氧化铈(32%),掺杂20%  $\text{La}^{3+}$ 和掺杂80%  $\text{La}^{3+}$ 的 $\text{CeO}_2$ 降解率较小,分别为24%和15%。纯 $\text{La}_2\text{O}_3$ 开始1 h有9%,到8小时后仅为11%,其降解效果最差。考虑到紫外灯下空白对照对亚甲基蓝的降解率有2%,可以认为纯 $\text{La}_2\text{O}_3$ 只有吸附效果,吸附率为9%。这是因为纯 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的禁带宽度达到5.04 eV,对应的波长为216 nm,而实验使用的紫外灯波长为254 nm,光子能量不足以激发产生氧空位,从而只能表现为吸附,而无光催化功能。

而掺La氧化铈粉末具有一定的光催化活性,其光催化性能与紫外漫反射的结果是一致的,即禁带宽度最小(3.074 eV)的氧化铈光催化效果最好,而禁带宽度最大(3.127 eV)的80% La- $\text{CeO}_2$ 氧化铈光催化效果最差。实验结果表明,要获得好的光催化性能,需要调节氧化铈的禁带宽度,使其尽量趋近于所用的光源波长。而掺杂La并非是完全有利于其光催化性能,需要调节掺杂量来满足实际需求。

#### 4. 结论

本文采用水热法制备了纯的氧化铈和氧化镧以及不同铈镧比例的稀土氧化物。

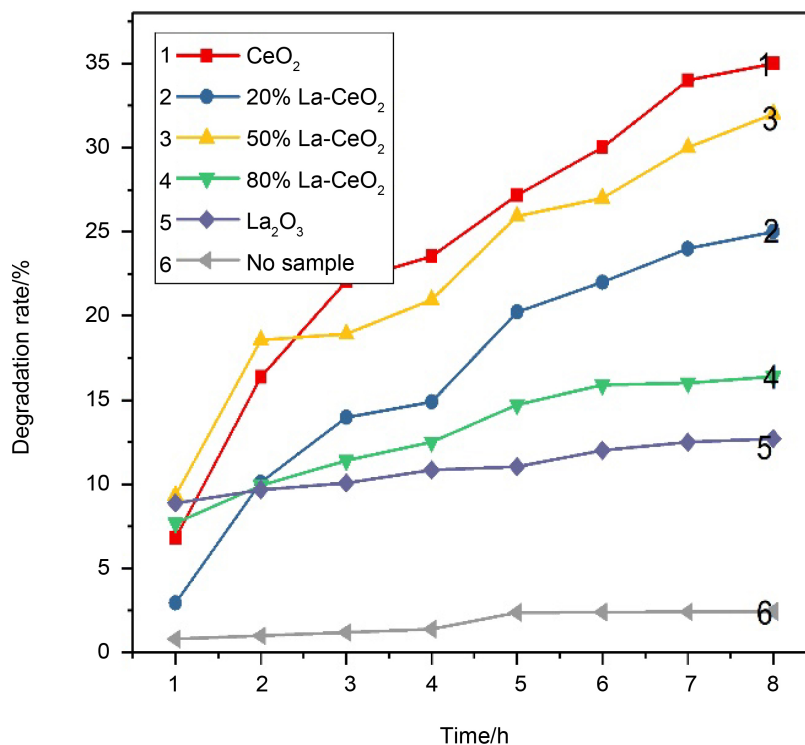


Figure 7. Degradation of methylene blue solution with different  $\text{La}^{3+}$  doped  $\text{CeO}_2$   
图7. 不同 $\text{La}^{3+}$ 掺杂浓度的 $\text{CeO}_2$ 对亚甲基蓝溶液的降解

1) XRD 表明所制备的镧掺杂的稀土氧化物均为立方萤石型结构的氧化铈, 在 80% La 掺杂情况下, 仍然具有较强的特征衍射峰。La 的掺入使得衍射峰向低角度偏移, 半峰宽变宽, 计算结果证实 La 造成氧化铈晶格膨胀和晶粒尺寸减小。

2) SEM 表明, 样品呈现类球形的纳米颗粒, 且粒径随着镧含量的增加而减小, EDX 分析表明所得产物纯度高, 成分与实验设计一致。

3) 紫外可见漫反射光谱表明  $\text{La}^{3+}$  的掺入会造成  $\text{CeO}_2$  禁带宽度和紫外吸收强弱呈规律变化: 50% La 掺杂的氧化铈禁带宽度比 20% 和 80% La 掺杂样品小而吸收值大, 但均不及纯氧化铈。

4) 对亚甲基蓝溶液的光催化实验也证实, 纯氧化铈样品的光降解率最大, 其次为 50% La 掺杂, 而纯氧化镧因为禁带宽度最大, 只有吸附作用。

## 资助信息

四川省科技支撑计划项目(项目编号: 2015GZ0054, 2017GZ0400)。

## 参考文献 (References)

- [1] Malleshappa, J., Nagabhushana, H. and Sharma, S.C. (2014) Self Propagating Combustion Synthesis and Luminescent Properties of Nanocrystalline  $\text{CeO}_2:\text{Tb}^{3+}$ , (1~10 mol%) Phosphors. *Journal of Alloys & Compounds*, **590**, 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.213>
- [2] Qian, J., Chen, Z. and Liu, C. (2014) Improved Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of  $\text{CeO}_2$ , Microspheres Obtained by Using Lotus Flower Pollen as Biotemplate. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **25**, 27-33.
- [3] Anupriya, K., Vivek, E. and Subramanian, B. (2014) Facile Synthesis of Ceria Nanoparticles by Precipitation Route for UV Blockers. *Journal of Alloys & Compounds*, **590**, 406-410. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.121>
- [4] 赵铭. 二氧化铈催化剂的制备及催化性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 江苏: 南京理工大学, 2005.
- [5] 杨晓丹, 于然波, 宝金荣. 两步法制备镧掺杂氧化铈纳米粉体[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(S2): 1067.
- [6] 李树娜, 石奇, 李小军. 金属掺杂 Ce-M (M= Fe, Ni 和 Cu) 催化剂的 CO 低温氧化性能研究[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(6): 707-713.
- [7] Krishna, K., Bueno-López, A. and Makkee, M. (2007) Potential Rare Earth Modified  $\text{CeO}_2$  Catalysts for Soot Oxidation: I. Characterization and Catalytic Activity with  $\text{O}_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, **75**, 189-200. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.04.010>
- [8] Chavan, S.V., Sastry, P.U. and Tyagi, A.K. (2008) Fractal and Agglomeration Behavior in Gd and Sm Doped  $\text{CeO}_2$  Nano-Crystalline Powders. *Journal of Alloys and Compounds*, **457**, 440-446. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.140>
- [9] 贺素姣, 张子新, 张琳娜. 柠檬酸燃烧法制备钆掺杂氧化铈[J]. 盐业与化工, 2016(3): 24-27.
- [10] Jaiswal, N., Upadhyay, S. and Kumar, D. (2013) Ionic Conductivity Investigation in Lanthanum (La) and Strontium (Sr) Co-Doped Ceria System. *Journal of Power Sources*, **222**, 230-236. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.095>
- [11] Basu, J., Divakar, R., Winterstein, J.P. and Carter, C.B. (2010) Low-Temperature and Ambient-Pressure Synthesis and Shape Evolution of Nanocrystalline Pure, La-Doped and Gd-Doped  $\text{CeO}_2$ . *Applied Surface Science*, **256**, 3772-3777. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.024>
- [12] Gómez, D.M., Gatica, J.M., Hernández-Garrido, J.C., et al. (2014) A Novel  $\text{CoO}_x/\text{La}$ -Modified- $\text{CeO}_2$  Formulation for Powdered and Washcoated onto Cordierite Honeycomb Catalysts with Application in VOCs Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **144**, 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.045>
- [13] Gholipur, R. and Bahari, A. (2016) Electrical and Structure Properties for the Alloy System  $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{O}_y$  Nanostructure Thin Films. *Materials Research Bulletin*, **74**, 70-77. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.10.015>
- [14] Pino, L., Vita, A., Laganà, M. and Recupero, V. (2014) Hydrogen from Biogas: Catalytic Tri-Reforming Process with Ni/La-Ce-O Mixed Oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, **148-149**, 91-105. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.043>
- [15] Bueno-López, A., Krishna, K., Makkee, M. and Moulijn, J.A. (2005) Enhanced Soot Oxidation by Lattice Oxygen via  $\text{La}^{3+}$ -Doped  $\text{CeO}_2$ . *Journal of Catalysis*, **230**, 237-248. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.027>
- [16] Han, X., Yu, Y., He, H., et al. (2013) Oxidative Steam Reforming of Ethanol over Rh Catalyst Supported on

- $Ce_{1-x}La_xO_y$  ( $x = 0.3$ ) Solid Solution Prepared by Urea Co-Precipitation Method. *Journal of Power Sources*, **238**, 57-64. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.032>
- [17] Rangaswamy, A., Sudarsanam, P. and Reddy, B.M. (2015) Rare Earth Metal Doped  $CeO_2$ -Based Catalytic Materials for Diesel Soot Oxidation at Lower Temperatures. *Journal of Rare Earths*, **33**, 1162-1169. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60541-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60541-X)
- [18] Zhang, F.X., Tracy, C.L., Lang, M. and Ewing, R.C. (2016) Stability of Fluorite-Type  $La_2Ce_2O_7$  under Extreme Conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, **674**, 168-173. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.002>
- [19] Gong, W., Zhang, R. and Chen, Z. (2011) Thermodynamic Modelling and Applications of Ce-La-O Phase Diagram. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **21**, 2671-2676. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61109-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61109-6)
- [20] 张国芳, 张羊换, 葛启录, 刘卓承, 张巍, 张胤. 纳米  $La^{3+}$ - $Eu^{3+}$  共掺杂  $CeO_2$  基固溶体的合成及微结构表征[J]. 稀土, 2013(05): 46-50.
- [21] Wang, L., Huang, M., Li, B., et al. (2015) Enhanced Hydrothermal Stability and Oxygen Storage Capacity of  $La^{3+}$ , Doped  $CeO_2$ - $\gamma$ - $Al_2O_3$ , Intergrowth Mixed Oxides. *Ceramics International*, **41**, 12988-12995. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.142>
- [22] Hou, X., Xue, Y., Han, N., et al. (2016) Nanocrystalline  $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$  Solid Solutions Synthesized by Hydrolyzing and Oxidizing. *Journal of Electronic Materials*, **45**, 2559-2562. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4417-5>
- [23] 马娟宁, 陈志刚, 张玉珠. 介孔  $Ce_{1-x}La_xO_2$  复合氧化物的合成及其催化性能[J]. 机械工程材料, 2014, 38(7): 25-28.
- [24] 姜银举, 安文虎. 氧化镧-氧化铈体系结构及性质研究[J]. 稀土, 34(6): 61-64.
- [25] Chen, M.Y., Zu, X.T., Xiang, X. and Zhang, H.L. (2007) Effects of Ion Irradiation and Annealing on Optical and Structural Properties of  $CeO_2$  Films on Sapphire. *Physica B: Condensed Matter*, **389**, 263-268.
- [26] 桑园, 王雷妮, 罗婧婧, 等. 二氧化铈紫外吸收光谱蓝移机理研究进展[J]. 2011.
- [27] Tsunekawa, S., Wang, J.T., Kawazoe, Y. and Kasuya, A. (2003) Blueshifts in the Ultraviolet Absorption Spectra of Cerium Oxide Nanocrystallites. *Journal of Applied Physics*, **94**, 3654-3656. <https://doi.org/10.1063/1.1600520>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hjctet@hanspub.org](mailto:hjctet@hanspub.org)