

非化学计量比 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的 可控合成及其光催化性能研究

李沛坤 王 强

(首都师范大学 微尺度功能材料实验室、化学系,北京 100048)

摘 要 以硝酸铈和硝酸锆为前驱物,采用水热合成法成功合成了纳米复合材料 $Ce_xZr_yO_2$,在汞灯照射下评价了其对于亚甲基蓝(MB)的非均相光催化降解活性;与单纯的 CeO_2 及 ZrO_2 纳米材料比较发现, $Ce_xZr_yO_2$ 对 MB 的光催化降解效果有显著改善.当铈与锆的摩尔比为 9:1 时, $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 纳米复合材料对 MB 的光降解效率最高,比未复合的纳米催化剂高约 2 倍.

关键词 $Ce_xZr_yO_2$; 纳米复合材料; MB; 光催化性能.

中图分类号 O643

文献标识码 A

0 引言

有机染料能够吸收并反射水中的光线,干扰细菌等生物的生长;部分有机染料毒性高、化学稳定性好、难以生物降解,一旦进入水生生态系统,会对生态环境造成非常严重的危害^[1,2].亚甲基蓝(MB)属于吩噻嗪盐类的芳香杂环化合物中的一种,是工业上常用的阳离子型有机染料^[3].但是,造纸、化工、染织等领域会产生大量含染料的废水,造成环境污染、水生植物光合作用能力下降、人类恶心、呕吐、癌症病变.因此,随着环保意识的不断增强,含有机物亚甲基蓝的染料废水处理受到了广泛的关注.^[4]研究者已经尝试了多种技术来处理污染废水的 MB 染料,例如吸附、膜分离和过滤等^[5],其中,由于方法简单、能耗低、催化剂成本低且可再生利用等优点,光催化降解被认为是去除亚甲基蓝等有机染料最有效和最有前途的方法之一^[6],引起了科研人员的广泛关注^[7-13].

纳米复合材料是一类重要的功能性新材料,已被尝试用于光催化降解不同污染物^[14-18].Ma 课题组研究了 $Bi_2Se_3/Bi_{1.007}Se_{0.993}$ 固溶体对于 MB 的可见光驱动光催化活性^[15];Shirdel 课题组使用简便的溶胶-凝胶法合成 Ba 掺杂的 ZnO 纳米粒子,用于光催化还原 MB^[16];Ahmed 及其同事的研究表明,混合纳米氧化物可以为废水净化光催化剂的工业化提供巨大的推动力^[17];Alvi 等人,通过低温溶液法制备高密度 ZnO 纳米结构(例如纳米棒),用于在光下降解 RhB^[18].目前,很少有关于铈锆复合($Ce_xZr_yO_2$)材料对 MB 光催化降解的研究^[15-18].

本研究采用简单的水热法,通过调控铈锆(Ce,Zr)的摩尔比成功合成了非化学计量比的 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料,并将其用于光催化剂降解 MB.实验结果表明, $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料降解 MB 的效果良好,在 120 min 内,MB 的降解率可以达到 65.9%,与目前报道过的催化剂相比虽然催化性能有待提高^[15,17,18],但 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料具有制备方法简单,复合方式新颖的优势,并且为今后拓宽复合材料作为催化剂的应用研究空间提供重要参考依据.

1 实验部分

1.1 材料准备

硝酸铈($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)(分析纯,阿拉丁化学试剂公司)、硝酸锆($Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$)(分析纯,阿

收稿日期:2018-12-07

基金项目:国家自然科学基金项目(21471103)资助

通讯作者:王强,男,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:无机纳米材料,E-mail:qwchem@gmail.com.

通讯作者:王强,男,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:无机纳米材料,E-mail:qwchem@gmail.com.

拉丁化学试剂公司)、尿素(分析纯,阿拉丁化学试剂公司)、无水乙醇($\geq 99.7\%$)(分析纯,阿拉丁化学试剂公司)、去离子水(电导率: $20 \mu\text{S}/\text{cm}$)。

1.2 非化学计量比 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的制备

分别将两份一定量的硝酸铈($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)和硝酸锆($Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$)共同溶解在70 mL的去离子水中;保持样品中 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 的总量为5 mmol,两份溶液中 Ce/Zr 摩尔比分别控制在9:1和3:1;然后分别向两份溶液中加入200 mmol 尿素,搅拌1 h;将搅拌均匀的悬浮液转移到100 mL的含特氟隆衬里的高压反应釜中,将其密封并在373 K下保持10 h;反应后将高压釜冷却至室温,收集得到淡黄色沉淀,分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次,然后在333 K下干燥4 h;最后将干燥的淡黄色样品转入马弗炉中并在673 K下煅烧5 h,便合成了非化学计量比的纳米复合材料 $Ce_xZr_yO_2$ ^[19]。

1.3 样品表征

实验中获得的材料样品的物相结构通过X射线粉末衍射(XRD,日本SHIMADZU 6100, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)米表征,研磨样品粉末后按压至XRD样品台的凹槽中制得XRD测试样品;实验样品的元素价态通过X射线光电子能谱(XPS,ESCALAB 250, $\text{AlK}\alpha$ 辐射)来表征;通过扫描电子显微镜(HITACHI, S4800)确定所得样品的形态,使用高分辨透射电子显微镜(HRTEM JEOL 2010 F,200 kV)检测样品的晶格和相应的选区电子衍射(SAED)图案,用比表面积测量仪(ZH7381)测定样品的比表面积;用UV-Vis分光光度计(Perkin Elmer Lambda 35,Massachusetts,USA)测量吸光度值。

1.4 光催化测试

非均相光催化降解实验是采用光化学反应仪(YZ-GHX-A)进行的,选用MB作为靶向有机染料来评价 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的光催化活性,选择汞灯(300 W)作为辐射源。在实验中,各取10 mg CeO_2 、 ZrO_2 和两个 $Ce_xZr_yO_2$ 样品,分别将其加入到含有50 mL(100 mg/L)MB染料溶液的4支石英管中,另准备一支不放催化剂的对照组;将所有溶液在黑暗中搅拌60 min以达到吸附-解吸平衡;继续搅拌并且打开汞灯辐射120 min;以相同的时间间隔取出1 mL试样,通过高速离心机过滤除去催化剂颗粒;然后使用UV-Vis分光光度计在664 nm的吸收波长下监测样品中MB染料浓度的变化^[20]。

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌分析

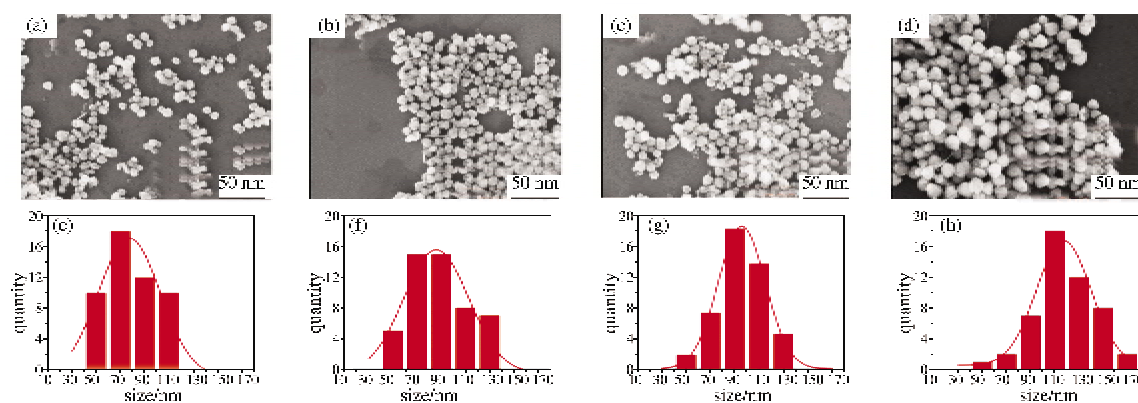


图1 不同Ce:Zr摩尔比的 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的SEM以及相应的尺寸分布图(a)与(e)1:0样品

(即 CeO_2), (b)与(f)9:1样品, (c)与(g)3:1样品, (d)与(h)0:1样品(即 ZrO_2)

图1是 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的SEM和尺寸分布图。从图1(a-d)可以看出,样品的Ce:Zr摩尔比分别为1:0、9:1、3:1、0:1。随着Zr元素负载量的增加,样品整体形貌没有明显变化, $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料均显示出团簇状;然而,随着Zr元素负载量的增加, $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的平均尺寸从80 nm(CeO_2)增加到140 nm(ZrO_2),如图1(e-h)所示;此外,在增加Zr元素的负载量时, $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的粒子有聚集的

140 nm(ZrO_2),如图 1(e-h) 所示;此外,在增加 Zr 元素的负载量时, $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的粒子有聚集的

倾向,使纳米团簇直径增大^[21].

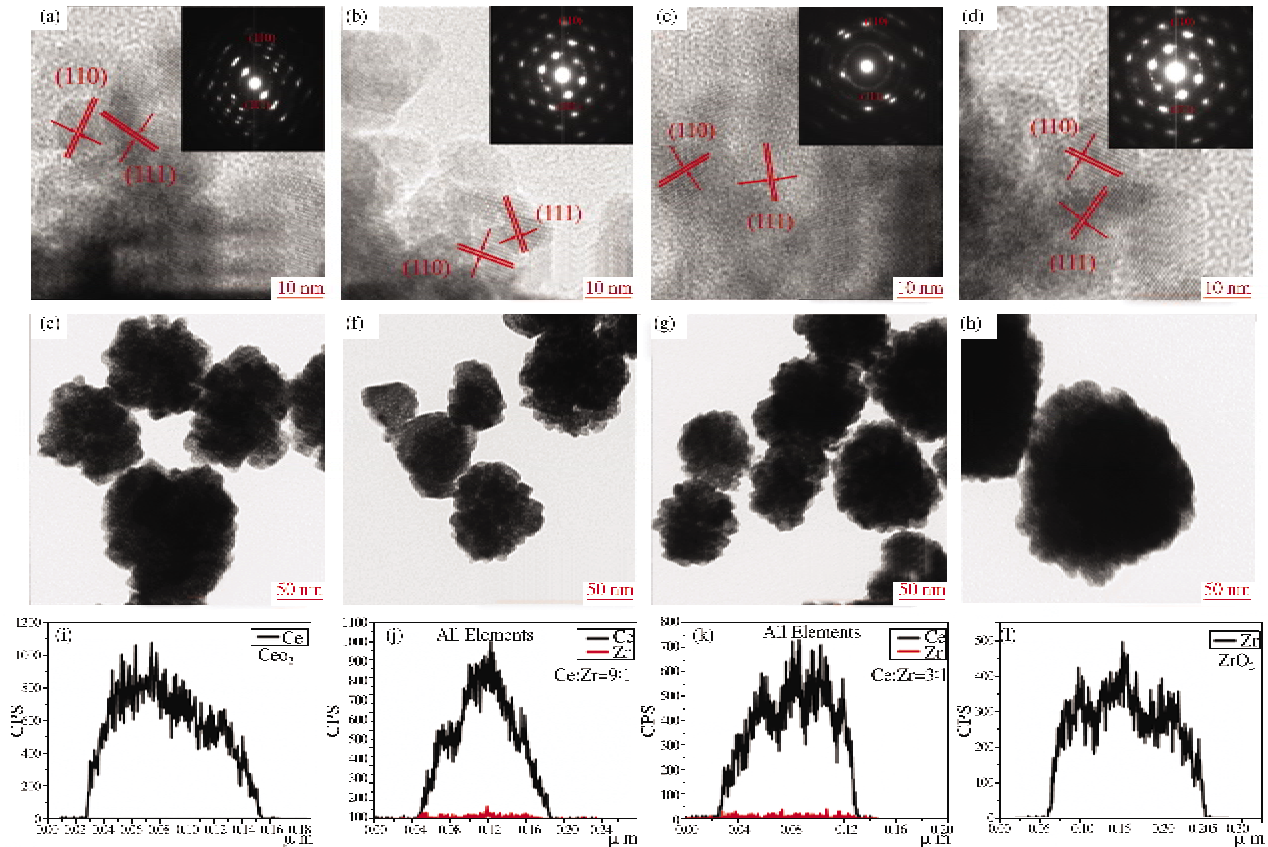


图2 不同 Ce:Zr 摩尔比的 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的 HRTEM 图(其中插图是 SAED 图)、TEM 图(a) 与(e)1:0 样品(即 CeO_2), (b) 与(f)9:1 样品, (c) 与(g)3:1 样品, (d) 与(h)0:1 样品(即 ZrO_2)

图2给出了不同 Ce:Zr 摩尔比的 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的 HRTEM 图(其中插图是 SAED 图)、TEM 图,图2(a-d)可以看出 Ce:Zr 摩尔比为 1:0、9:1、3:1 和 0:1 的 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的 HRTEM 图像以及 SAED 图,图2(e-h)分别显示 Ce:Zr 摩尔比为 1:0、9:1、3:1 和 0:1 的 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的 TEM 图像. 我们通过透射表征可以发现 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料形态和尺寸基本上与 SEM 给出的信息相同(图1);所看到的纳米团簇是由 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米材料粒子聚合而成,还可以发现 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料团簇的边缘较薄处有接近透明的白色斑点,推测说明纳米材料团簇中可能存在孔隙状结构或内部空腔,这为 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料提供了相对大的比表面积,有利于增加 MB 分子对 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的可接近性,并有助于 MB 的催化降解. 然而,实验表明随着 Zr 元素掺杂量的增加,

$Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的比表面积和催化能力下降,这可能是因为空腔的数量减少导致的. Ce:Zr 摩尔比为 9:1 和 3:1 时,两种复合纳米材料均具有 Zr(110) 和 Ce(111) 晶面,晶面间距分别为 0.13 nm 和 0.31 nm. 从后面的能谱分析可以看出,Ce 和 Zr 原子的摩尔比发生了变化.

2.3 样品的物相和能谱分析

图3显示的是不同 Ce:Zr 摩尔比的 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的 XRD 谱图,其中(c)与(d)分别显示的是纯 ZrO_2 和 CeO_2 的谱图. 通过图3(b)和(c)可以看出,在 2θ 为 28.6° 、 33.2° 、 47.6° 和 56.4° 处有明显的衍射峰,分别

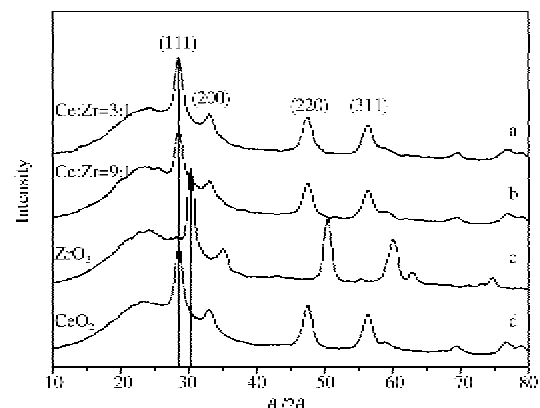


图3 不同 Ce:Zr 摩尔比的 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的 XRD 谱图(a)3:1 样品, (b)9:1 样品, (c)0:1 样品(即 ZrO_2), (d)1:0 样品(即 CeO_2)

为 28.6° 、 33.2° 、 47.6° 和 56.4° 处有明显的衍射峰,分别

(011)、(100)、(001)和(111)

对应于 CeO_2 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,是典型的立方萤石结构(JCPDS 卡号 34-0394)^[20],图中没有明显的 ZrO_x 衍射峰,是因为 ZrO_x 的结晶度低,无法检测到 ZrO_x 的信号^[21,22].

值得注意的是,虽然 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料中 ZrO_x 的低结晶度会降低其在催化反应中的稳定性,但这种结构有利于快速插入和提取质子^[22],它可以在颗粒和本体催化剂的范围内产生快速和可逆的吸附/解吸^[11].通过图 3(a,b,d)可以看出随着 Zr 元素含量的增加,样品 2θ 为 28.6° 处的衍射峰变宽,半宽范围从 0.99(CeO_2)到 1.36($Ce_{0.3}Zr_{0.1}O_2$),这表明 ZrO_2 掺入 CeO_2 晶格形成固溶体导致晶格结构收缩,锆离子取代了铈离子的位置^[23], ZrO_2 衍射峰的总体形状与 CeO_2 相似,但 ZrO_2 的峰值向后移动了 2° .

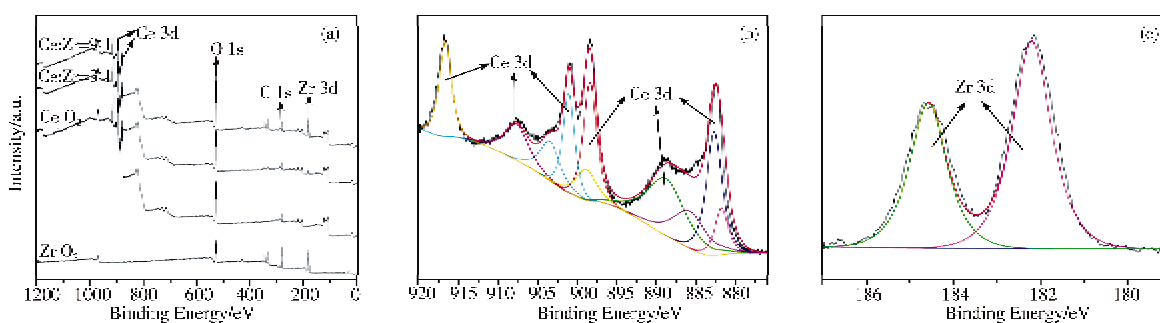


图 4 不同 Ce:Zr 摩尔比下制备的 ZrO_2 、 CeO_2 、 $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ 和 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 纳米材料的 XPS 光谱(a),Ce(b)、Zr(c) 的高分辨率 XPS 光谱

通过图 4 的 XPS 分析可以对材料的结构有更深入的了解,如图 4a 所示,Zr(3d) 电子可以在 181.5 eV 处被识别,Ce(3d) 电子可以在 883.0 eV 和 182.6 eV 处被识别.为了便于分析,通过 30、60、180 s 的不同溅射时间对 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 样品的 XPS 进行深度分析,结果显示 Ce:Zr 比率随溅射时间不同而有显著的无规律变化(表 1),这表明样品中锆元素的分布不均匀.从 Ce(图 4(b))和 Zr(图 4(c))的 XPS 光谱可以进一步证实,Ce3d 和 Zr3d 的峰显示 Ce 和 Zr 是以 Ce^{3+} 和 Zr^{4+} 的形式存在^[23],由此可以推断,较小的 Zr^{4+} 在水热过程中迁移到符合材料内部,而较大的 Ce^{3+} 保留在 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的表面上.

2.4 光催化活性分析

采用 UV-vis 漫反射光谱法分析 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料的光学吸收特性,如图 5 所示.将不同 Ce:Zr 摩尔比下制备的 CeO_2 、 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 、 $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ 、 ZrO_2 等量分散在 MB 溶液中,分别标记为由线图 5(a-d),为了比较,将空白样品(无催化剂)标记为 e.5 种溶液的初始吸光度值均为 0.651,在暗静态吸附 60 min 之后,没有催化剂的 MB 溶液的最大吸光度略微降低至 0.648,而其余添加催化剂的 MB 溶液有显著的变化,MB 的自分解率为 47.5%,通过观察 30-60 min MB 溶液吸光度的变化可以发现,b 和 c 样品已经有轻微上升趋势,说明该催化剂在溶液中已基本达到吸附平衡,为了避免造成误差,黑暗吸附时间设定为 60 min,在吸附过程中不加光照,更有利于说明光催化的实际降解效果.其中图 5b($Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$)的吸附从 0.651 降至 0.222,变化量最大,可能是因 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 材料表面氧空穴以及活性位点多,有利于吸附更多的 MB 分子^[21].从上述分析可以看出, CeO_2 的吸附量最小,含有 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合催化剂的 4 个样品表现出更明显的吸附,并达到吸附平衡.

对于 MB 的光催化降解率可以通过 MB 的最大吸光度值的变化来估算

表 1 通过不同的溅射时间制备的样品 a(Ce:Zr 摩尔比 9:1) 的 XPS 结果

溅射时间 / s	Ce:Zr 摩尔比例
30	123.67
60	17.64
180	151.32

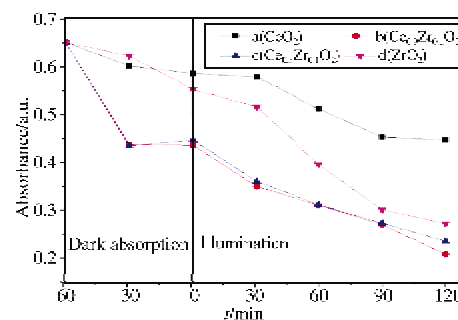


图 5 不同 Ce:Zr 摩尔比下制备的 CeO_2 (a)、 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ (b)、 $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ (c) 和 ZrO_2 (d) 纳米材料光催化降解 MB 后的 UV-vis 图

对于 MB 的光催化降解率可以通过 MB 的最大吸光度值的变化来估算

$$\frac{A-A_0}{A} \times 100\%, \quad (1)$$

式中 A 是初始最大吸光度, A_0 是光照 120 min 后的最大吸光度值(总实验持续时间 180 min). 根据公式(1), 图 5(a-d) 显示的 MB 的光催化降解率分别为 31.3%, 65.9%, 61.8% 和 58.2%, 这表明图 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 光催化活性更高^[24], 其中 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 对 MB 的光催化活性最高, 光照 120 min 后对 MB 的降解效率可以达到 65.9%^[22,23].

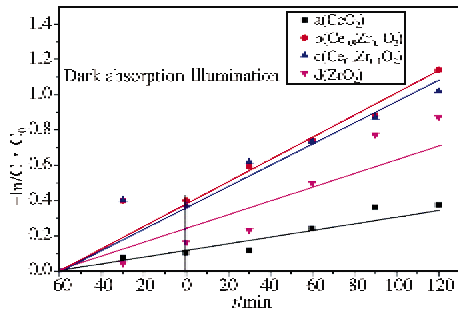


图 6 不同 Ce:Zr 摩尔比下制备的 CeO_2 (a)、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ (c) 和 ZrO_2 (d) 纳米光催化材料存在下 $-\ln(C/C_0)$ 与光照时间关系图

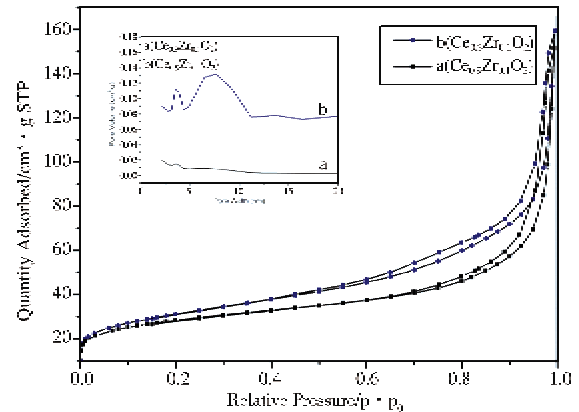


图 7 不同 Ce:Zr 摩尔比下制备的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ (a) 和 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ (b) 纳米复合材料的氮气吸附-解吸等温线, 插图为相应的孔径分布图

图 6 显示了 $-\ln(C/C_0)$ 和光照射时间之间的线性关系. 降解效率也可以通过方程式来评估

$$-\ln(C/C_0) = kt, \quad (2)$$

其中 C_0 和 C 分别是光照前和光照一段时间(t) 后的 MB 浓度, k 是伪一级速率常数, 线性回归的 k 值可用于量化和比较有机污染物的降解能力^[25], 与 $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ 纳米复合材料对 MB 降解的拟一级动力学有关. 通过比较光催化结果和材料的形貌可以推断, $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ 纳米复合材料的尺寸增加和聚集体的形成可能会降低催化活性. 从实验中 MB 吸光度的变化, 结合公式(1) 可以看出, 样品 CeO_2 、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 、 ZrO_2 的光催化降解速率分别为 0.13、0.24、0.22、0.21 min^{-1} , 相比之下, MB 的自分解率为 0.18 min^{-1} . 实验结果再次表明, $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 是 4 个样品中催化效果最好的催化剂, 而掺杂了 CeO_2 的一组由于催化剂对光线穿过 MB 溶液产生了阻碍作用, 导致光催化效果下降较明显, 其他催化剂虽然也对光线有阻碍作用, 但是催化效果较好, 所以阻碍作用可忽略.

2.5 样品的比表面分析

为了进一步分析样品中 $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ 纳米复合材料光催化活性的差异, 在 77 K 下测量氮气吸附和解吸等温线来研究 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 纳米复合材料的孔隙率. 从图 7 中可以看出, 在 p/p_0 接近 1.0 时, 大孔结构可以显示出来. 图 7(a) 显示为 II 型吸附-解吸曲线, 随着相对压力的增加而逐渐增加^[26], 等温线的吸附和解吸分支重合. 在等温线 a 中没有吸附-解吸滞后现象, 比表面积约为 101.7 m^2/g ; 图 7(b) 显示为 IV 型吸附-解吸曲线, 吸附过程最初类似于大孔固体上的吸附过程, 但在较高压力下, 吸附量由于中孔中的毛细管冷凝而陡峭上升, 填充这些孔后, 吸附等温线趋于平稳, 毛细管冷凝和毛细管蒸发通常不会在相同的压力下发生, 这导致出现滞后回路, 比表面积分别估计为 111.7 m^2/g . 图 7 中的插图是相应的孔径分布, 其中孔径大多低于 20 nm, 尽管所有样品的表面积是可比较的, 但是对于图 7(b), 7.9 nm 的孔径表明其更易接近活性位点, 导致增强的光催化效率. 结合 XPS 研究的结果可以推断, 在催化剂合成过程中锆离子在铈-锆复合材料内发生了迁移, 样品表面的孔越多, 锆离子越有利于迁移到内部, 导致锆离子占据了样品内部的活性位点, 从而降低了催化活性^[14].

而降低了催化活性^[14].

3 结论

以 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 为前驱物,利用简易的水热合成法合成了不同 Ce:Zr 摩尔比的 CeO_2 、 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 、 $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ 、 ZrO_2 纳米材料,并将它们用于降解 MB 的光催化剂。实验结果表明,光催化效率随 Ce:Zr 摩尔比的变化而显著变化,经 120 min 光照辐射后, $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 纳米复合材料对 MB 的降解率最大,能够达到 65.9%,比 CeO_2 、 ZrO_2 未复合的纳米催化剂高约 2 倍。由此可以推断, $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 、 $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ 以及其它的 $Ce_xZr_yO_2$ 纳米复合材料可用作废水中有机染料特别是 MB 的降解或消除的有效光催化剂,为今后拓宽复合材料作为催化剂的应用研究空间提供重要参考依据。

参 考 文 献

- [1] Zhao G Z, Li C F, Wu X, et al. Reduced graphene oxide modified NiFe-calcinated layered double hydroxides for enhanced photocatalytic removal of methylene blue[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 434: 251-259.
- [2] 刘兴燕,熊成,徐永港,等. MOFs 在光催化降解废水中有机污染物方面的研究进展[J]. *应用化工*, 2018, 20: 480-486.
- [3] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 177: 70-80.
- [4] Robinson T, McMullan G, Marchant R, et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative[J]. *Bioresour Technol*, 2001, 77: 247-255.
- [5] 吉亮亮,同帆,马敏敏,等. 钨酸铋基光催化材料的研究进展[J]. *山东化工*, 2018, 47: 43-51.
- [6] 聂龙辉,黄征青,徐洪涛,等. Ag@AgBr 光催化剂的制备及其可见光催化降解亚甲基蓝反应性能[J]. *催化学报*, 2012, 33: 1209-1216.
- [7] Chen L, He J, Liu Y, et al. Recent advances in bismuth containing photocatalysts with heterojunctions[J]. *Chinese J Catal*, 2016, 37: 780-791.
- [8] Cheng M, Zeng G, Huang D, et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review[J]. *Chem Eng J*, 2016, 284: 582-598.
- [9] Ge M, Cao C, Huang J, et al. A review of one-dimensional TiO_2 nanostructured materials for environmental and energy applications[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 6772-6801.
- [10] Liu C, Kong D, Hsu P C, et al. Rapid water disinfection using vertically aligned MoS_2 nanofilms and visible light[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11: 1098-1104.
- [11] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. *Nanoscience and Technology*, 2008, 454: 301-310.
- [12] Abdelmessih M F, Ahmed M A, Soltan A, et al. Facile approach for homogeneous dispersion of metallic silver nanoparticles on the surface of mesoporous titania for photocatalytic degradation of methylene blue and indigo carmine dyes[J]. *J Photoch Photobio A*, 2017, 335: 40-51.
- [13] Augugliaro V, Bellardita M, Loddo V, et al. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO_2 in heterogeneous photocatalysis[J]. *J Photoch Photobio C*, 2012, 13: 224-245.
- [14] Abdelwahab N A, Morsy E M H. Synthesis and characterization of methyl pyrazolone functionalized magnetic chitosan composite for visible light photocatalytic degradation of methylene blue[J]. *Int J Bio Macromol*, 2017, 108: 1035-1044.
- [15] Ma L L, Yang C, Tian X K, et al. Enhanced usage of visible light by BiSex for photocatalytic degradation of methylene blue in water via the tunable band gap and energy band position[J]. *J Clean Prod*, 2018, 171: 538-547.
- [16] Shirdel B, Behnajady M A. Sol-gel synthesis of Ba-doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic activity in degrading Rhodamine B under UV-A irradiation[J]. *Optik*, 2017, 147: 143-150.
- [17] Ahmed M A, Abdelmessih M F, El-Sherbeny E F, et al. Synthesis of metallic silver nanoparticles decorated mesoporous SnO_2 for removal of methylene blue dye by coupling adsorption and photocatalytic processes[J]. *J Photoch Photobio A*, 2017, 346: 77-88.
- [18] Alvi M A, Al-Chamdi A A, Shaheer A M. Synthesis of ZnO nanostructures via low temperature solution process for photocatalytic degradation of rhodamine B dye[J]. *Mater Lett*, 2017, 204: 12-15.
- [19] Zhang X H, Wang Q, Zhang J, et al. One step hydrothermal synthesis of CeO_2 - ZrO_2 nanocomposites and investigation of the morphological

[19] Zhang X H, Wang Q, Zhang J, et al. One step hydrothermal synthesis of CeO₂-ZrO₂ nanocomposites and investigation of the morphological

- evolution[J]. RSC Adv, 2015, 109: 89976-89984.
- [20] 吴淑娜, 蒋燕, 陈清华, 等. TiO₂ 纳米带制备及光催化降解气相甲苯研究[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(9): 12-16.
- [21] Ma L N, Wang G H, Jiang C J, et al. Synthesis of core-shell TiO₂@g-C₃N₄ hollow microspheres for efficient photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light[J]. Appl Surf Sci, 2018, 430: 263-272.
- [22] Ligia F, Lucian D, Irina Z, et al. Photocatalytic activity of wool fabrics deposited at low temperature with ZnO or TiO₂ nanoparticles; methylene blue degradation as a test reaction[J]. Catal Today, 2017, 306: 251-259.
- [23] 李杰. TiO₂ 纳米管 / 蒙脱土复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. 太原学院学报(自然科学版), 2018, 36(3): 65-68.
- [24] Fu H B, Pan C S, Yao W Q, et al. Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆[J]. J Phys Chem B, 2005, 109: 22432-22439.
- [25] Sakwises L, Pisitsak P, Manuspiy H, et al. Effect of Mn-substituted SnO₂ particle toward photocatalytic degradation of methylene blue dye[J]. Results Phys, 2017, 7: 1751-1759.
- [26] Yuan Z C, Lan Y, Chen S Y. Preparation of magnetically recyclable palygorskite Fe-octa carboxylic acid phthalocyanine nano-composites and their photocatalytic behavior for degradation of Rhodamine B[J]. Appl Clay Sci, 2017, 147: 153-159.

Controllable Synthesis and Photocatalytic Activity of Non-Stoichiometric Ce_xZr_yO₂ Nanocomposites

LI Pei-shen WANG Qiang

(Laboratory for Micro-sized Functional Materials, Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract The Ce_xZr_yO₂ nanocomposites were successfully synthesized by hydrothermal method using cerium nitrate and zirconium nitrate as precursors. Their heterogeneous photocatalytic activities for the degradation of methylene blue (MB) were evaluated under mercury lamp irradiation. Compared with pure CeO₂ or ZrO₂ nanomaterials, the photocatalytic degradation of MB by Ce_xZr_yO₂ was significantly improved. When the molar ratio of cerium to zirconium is 9:1, the photocatalytic efficiency of Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ for MB degradation is the highest, which is about two times higher than that of uncompleted nanocatalysts.

Key words Ce_xZr_yO₂; nanocomposite; MB; photocatalytic activities

