

DOI: 10.19666/j.rlfed.202408195

# 光热协同分解水体系中金属掺杂氧化铈 催化剂的制氢性能研究

张志银<sup>1</sup>, 胡慧敏<sup>1</sup>, 何正光<sup>1</sup>, 杨洁<sup>1</sup>, 颜凯<sup>2</sup>, 张博涵<sup>2</sup>, 温昶<sup>2</sup>

(1.湖北省电力规划设计研究院有限公司, 湖北 武汉 435111;

2.华中科技大学能源与动力工程学院, 湖北 武汉 430074)

**[摘要]** 针对光反应和热反应依次进行的光热协同分解水制氢技术, 以溶胶凝胶法合成的 CeO<sub>2</sub> 及其金属掺杂催化剂为研究对象, 实验测试了 3 种元素 (Fe、Cu、Zn), 3 个比例 (5%、10%、15%) 掺杂 CeO<sub>2</sub> 催化剂的光反应生成氧空位和热反应产氢的效果。通过 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、电子顺磁共振 (EPR)、光致发光 (PL)、紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS)、感应耦合等离子体 (ICP)、BET 比表面积测试法 (BET) 等手段对金属掺杂催化剂进行表征分析。研究表明: 10%Cu 掺杂 CeO<sub>2</sub> 光热制氢效果最好, 这是因为 Cu 纳米颗粒具有最小的尺寸, 导致 Cu 掺杂 CeO<sub>2</sub> 催化剂具有最小的禁带宽度, 从而能够吸收更高能量的光子, 增强了光吸收能力, 提升了光生载流子的分离和结合速率, 有利于形成光生氧空位, 从而增强了热反应过程中分解水制氢的能力。

**[关键词]** 氧空位; 掺杂; 光热循环; 电解水; 产氢

[引用本文格式] 张志银, 胡慧敏, 何正光, 等. 光热协同分解水体系中金属掺杂氧化铈催化剂的制氢性能研究[J]. 热力发电, 2025, 54(5): 25-32. ZHANG Zhiyin, HU Huimin, HE Zhengguang, et al. Study on hydrogen production performance of metal-doped ceria catalysts in photo-thermochemical water splitting systems[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(5): 25-32.

## Study on hydrogen production performance of metal-doped ceria catalysts in photo-thermochemical water splitting systems

ZHANG Zhiyin<sup>1</sup>, HU Huimin<sup>1</sup>, HE Zhengguang<sup>1</sup>, YANG Jie<sup>1</sup>, YAN Kai<sup>2</sup>,  
ZHANG Bohan<sup>2</sup>, WEN Chang<sup>2</sup>

(1.PowerChina Hubei Electric Engineering Co., Ltd., Wuhan 435111, China;

2.School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Focusing on the photo-thermochemical water splitting hydrogen production technology, where photoreaction and thermal reaction are carried out sequentially, the CeO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel method and its metal-doped catalysts were taken as the research objects to carry out experimental tests, through which the effects of photoreaction in generating oxygen vacancies and thermal reaction in hydrogen production were investigated. During the photoreaction, CeO<sub>2</sub> catalysts doped with three elements (Fe, Cu, Zn) at three different ratios (5%, 10%, 15%) were used. The metal-doped catalysts were characterized by several methods, such as X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), electron paramagnetic resonance (EPR), photoluminescence (PL), ultraviolet visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), inductively coupled plasma (ICP), and BET specific surface area testing method. The results indicate that, the 10% Cu-doped CeO<sub>2</sub> catalyst exhibits the best photothermal hydrogen production performance. This is attributed to the smallest size of

收稿日期: 2024-08-16 网络首发日期: 2025-04-25

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFB4003801); 国家自然科学基金面上项目 (52076091); 中国电力建设股份有限公司科技项目 (DJ-ZDXM-2023-16)

Supported by: National Key Research and Development Program (2022YFB4003801); General Project of National Natural Science Foundation of China (52076091); Technology Project of China Power Construction Co., Ltd. (DJ-ZDXM-2023-16)

第一作者简介: 张志银 (1982), 男, 高级工程师, 主要研究方向为可再生能源制氢的设计规划, zhangzysj@powerchina-hb.com.

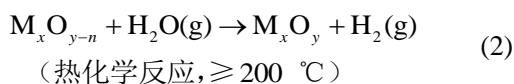
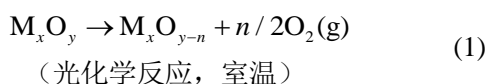
通信作者简介: 温昶 (1986), 男, 副教授, 主要研究方向为可再生能源制氢技术, wenchang@hust.edu.cn.

Cu nanoparticles, which results in the smallest bandgap width for the Cu-doped CeO<sub>2</sub> catalyst. Consequently, it can absorb higher energy photons, enhancing the light absorption capacity, and improving the separation and recombination rates of photogenerated charge carriers. This facilitates the formation of photogenerated oxygen vacancies, thereby enhances the hydrogen production capability during the thermal reaction process.

**Key words:** oxygen vacancy; dope; photo-thermochemical cycle; water electrolysis; hydrogen production

太阳能作为可再生能源中存储量最为丰富,且具有极大发展潜力的清洁能源,全球许多国家和地区都在大力发展和建设<sup>[1-3]</sup>。我国陆地地区有着丰富的太阳能资源,全国各地地区年太阳辐射总量基本保持在 3 000~8 500 MJ/m<sup>2</sup>,且其平均值可超过 5 000 MJ/m<sup>2</sup>。全国约 2/3 的陆地面积都能保持年光照时间在 2 200 h 以上<sup>[4-6]</sup>。发展利用光伏等可再生能源制氢是消纳富余太阳能产力、实现“碳达峰、碳中和”目标的有效途径。目前,全球和我国制氢原料仍有高达 96%来自化石能源,中国有约 1%~3%的氢来自于太阳能等新型能源<sup>[7]</sup>,未来由可再生能源制取的绿氢比例将大幅增加。

太阳能光热分解水制氢技术是目前新能源制氢技术中重要的技术选择。太阳能光热制氢是将光化学和热化学反应耦合起来促进制氢效率,从而协同促进驱动催化反应<sup>[8]</sup>。第一步金属氧化物 M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>在高频光的激发下产生光致氧空位,分解为金属单质或低价的金属氧化物;第二步含有光致氧空位的还原性低价金属氧化物分解水形成 H<sub>2</sub>和相应的金属氧化物。金属氧化物 M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>再生并再次应用于第一步反应中,从而形成光热化学循环。式(1)、式(2)为这两步的反应式。第一步的常温光反应取代了传统两步式热化学法中需要极高温度的第一步热还原反应,而其第二步热氧化阶段的原理与热化学法第二步相同。



氧化铈作为一种优秀的光催化剂逐渐进入学者的视野。另外,掺杂过渡金属(如 Cu、Fe、Zn、Ni、Co)<sup>[9]</sup>是一种广泛应用于 CeO<sub>2</sub>等半导体催化剂调控催化性质的手段。Yue 等人<sup>[10]</sup>对过渡金属(Fe、Cu、Zn)掺杂 CeO<sub>2</sub>的光催化性能进行的研究指出,Fe、Cu 和 Zn 离子的引入使 CeO<sub>2</sub>对可见光的吸收边发生了明显的红移,其带隙降低,吸收波段被拓宽到更长的波长。Paola 等人<sup>[11]</sup>选用掺杂 5%过渡金属(Co、Cr、Cu、Fe、Mo、V 和 W)的多晶 TiO<sub>2</sub>粉末进行光催化反应,并认为捕获电子的

寿命与经过掺杂金属 TiO<sub>2</sub>粉末的光催化活性有关。Zhou 等人<sup>[12]</sup>使用 10%、15%钇掺杂 CeO<sub>2</sub>合成了超细 CeO<sub>2</sub>,增强了催化效率。学者们付出了很多努力来增强 CeO<sub>2</sub>衍生材料中的电荷分离,以便在可见光下有效利用它们作为光催化剂。在这方面,掺杂 Fe、Cu、Pb、Cu、Fe 或 Cr 等金属离子已被证明是一种可行的方法,可以改善 CeO<sub>2</sub>的光学特性(使其吸收最大值红移)以及促进电子-空穴对的分离。

本文在研究 CeO<sub>2</sub>光热制氢材料时,提出了溶胶-凝胶法,即分别以不同比例掺杂 Fe、Cu、Zn 等 3 种金属到 CeO<sub>2</sub>上,合成新型光热制氢半导体金属氧化物催化剂。探讨不同掺杂金属和掺杂比例对催化剂材料晶型、形貌、能带结构和制氢性能的影响,从中筛选出可以提高产氢效率,同时能做到简化反应条件的优良催化剂。

## 1 光热制氢催化剂制备及分析表征

### 1.1 光热制氢催化剂制备流程

#### 1.1.1 纯 CeO<sub>2</sub> 制备

称取 90 mmol 高纯度硝酸铈,再按照物质的量  $n(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})=1:3$  的比例称取 270 mmol 柠檬酸。这 2 种试剂加入 300 mL 去离子水中,并使用磁力搅拌器搅拌 15~30 min;将搅拌好的澄清溶液放入加热磁力搅拌器中,在 65 °C 下水浴加热 24 h;然后将得到的胶状产物转移到电热鼓风干燥箱中,在 120 °C 下干燥 3 h 得到棕色干凝胶;再对干凝胶进行研磨处理,将研磨后的粉末状物质在马弗炉中锻造 3 h,在 5 °C/min 的升温速率下降至 500 °C,相应产物标记为 CeO<sub>2</sub> 纳米催化剂。

#### 1.1.2 铁铜锌掺杂 CeO<sub>2</sub> 制备

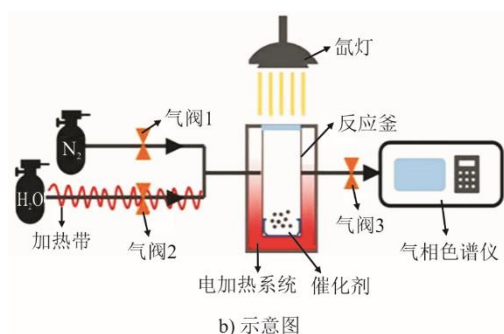
同样按照  $n(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})=1:3$  的比例称取硝酸铈和柠檬酸,之后分别按照 5%、10%、15% 比例掺入硝酸铁、硝酸铜、硝酸锌 3 种粉末,将上述试剂加入 300 mL 的去离子水中,并使用磁力搅拌器搅拌 15~30 min。将所得到的溶液用 1.1.1 节方法进行处理,便可以得到溶胶-凝胶法制备出的金属掺杂 CeO<sub>2</sub> 纳米催化剂。相应产物分别标记为: 5Fe-CeO<sub>2</sub>、10Fe-CeO<sub>2</sub>、15Fe-CeO<sub>2</sub>; 5Cu-CeO<sub>2</sub>、10Cu-CeO<sub>2</sub>、15Cu-CeO<sub>2</sub>; 5Zn-CeO<sub>2</sub>、10Zn-CeO<sub>2</sub>、15Zn-CeO<sub>2</sub>。

## 1.2 光热协同分解水制氢实验系统及流程

本文使用自主设计的光热协同分解水制氢实验系统，该实验台架整体实物如图1所示。



a) 实物图



b) 示意图

图1 自主设计光热协同实验系统

Fig.1 Schematic diagram of the self-designed photothermal synergy experimental system

光热协同实验系统由进气系统、反应系统、检测系统和控制系统4部分组成。进气系统由氮气气路和与其相连接的气体质量流量计组成。反应气体使用高纯(99.9%)  $N_2$  来排出空气，水蒸气来源为使用进样针将纯净水注射入加热带包裹的管道。气体流量由北京七星华创气体质量流量计控制，可以动态测量气体体积流量，该流量计量程为0~200 mL/min。反应系统中包括控制阀、可控温电加热炉、反应发生器以及氙灯光源。氙气灯模拟太阳光提供光照条件。光源系统受氙灯光源及其控制系统。光源选择为北京泊菲莱科技有限公司的 PLS 系列模拟日光氙灯光源，型号为 PLS-SXE300C/300CUV。光束由反应器外部照射，可提供从紫外区到近红外区的强光谱输出，可实现高能量密度、长时间连续照射。反应釜为自主设计，由南京正信仪器有限公司加工。顶部密封采用法兰式结构，法兰使用6根耐高温高压螺栓紧固，阀门密封采用合金结构，确保高温高压下密封性良好。阀门连接处采用翅型散热结构，避免高温下使用阀门时漏气；要求反应釜可透光，因此顶部设置窗口供光线通过，窗口设计为鼎式结构，

窗口视镜选用高硬度高透光率蓝宝石。控制阀对气体流通、去离子水的注入、反应器的密闭性以及气体排出等实验操作进行控制<sup>[13]</sup>。可控温电加热炉和反应发生器作为光热耦合反应系统的核心要素，提供温度控制以及发生器气密性信息<sup>[14]</sup>。加热系统升温速率设定为 25 °C/min。使用配置 TCD 检测器的气相色谱仪，来检测反应后定量收集到气体中氢气的含量<sup>[15-16]</sup>。

整体光热实验流程为：将 100 mg 样品均匀放置于直径约 25 mm 的玻璃皿中，将玻璃皿放置于不锈钢反应釜底部，通过法兰密封。在第一阶段的光反应阶段，高纯氮气作为保护气以 200 mL/min 速率持续通入反应釜中，以防止样品被氧化，开启氙灯，保持垂直光照一定时间；光反应结束后，停止通入氮气，并设定热反应温度开始升温，升温至指定温度后，开始注入水蒸气置换氮气气氛，直到整个釜体充满水蒸气，关闭所有阀门，开始计时记为热反应时长，保持热反应时长后，打开反应釜出口阀门，收集气体产物并送入气相色谱仪进行检测，最后关闭加热，通入氮气自然降温。

## 1.3 形貌与结构表征

采用场发射扫描电子显微镜 (ZEISS Gemini SEM 300) 观察催化剂材料的形貌；X 射线衍射仪 (XRD, Malvern Panalytical instrument) 表征材料的晶体结构。采用透射电子显微镜 (TEM, Titan G2 60-300) 进行样品微观结构观测，分析样品的形貌、晶面等微观特征。采用美国安捷伦公司生产的 730-ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 对不同  $CeO_2$  样品中的实际金属掺杂含量做定量分析。采用紫外-可见光漫反射光谱 (UV-vis DRS, PE950) 测试样品在不同波长下的吸收率，将得到的漫反射光谱通过 Kubelka-Munk 换算从而分析样品的带隙。光致发光光谱 (photoluminescence spectroscopy, PL) 使用激发光源对待测材料进行激发，材料中的电子从价带跃迁至导带，并留下空穴，通过分析 PL 谱图，可以了解材料的能带结构、载流子寿命、表面缺陷等信息。对材料进行电子顺磁共振分析 (EPR, Bruker A300)，可以定性和定量的检测物质中所含未成对电子，所提供的材料表面未成对电子信号就是氧空位信号。采用美国 Micromeritics 公司生产的 Micromeritics 3Flex 型氮气比表面积及孔径分析仪，使用 BET 比表面积测试法对比表面积进行测定。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 光热制氢催化剂制氢效果

3种金属以3种比例掺杂的 $\text{CeO}_2$ 催化剂制氢效果如图2所示。由图2可知, $\text{CeO}_2$ 作为光热协同分解水制氢反应的纳米催化剂有着良好的催化效果,在 $\text{CeO}_2$ 体系中掺杂10%的Cu、Fe、Zn均对 $\text{CeO}_2$ 的催化效果起到明显的促进作用。 $\text{CeO}_2$ 的产氢量为 $9.81 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,而掺杂后对催化效果促进最好的掺杂金属为10Cu- $\text{CeO}_2$ ,产氢量达到 $20.61 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,其次是10Zn- $\text{CeO}_2$ ,产氢量为 $18.76 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,效果最弱的10Fe- $\text{CeO}_2$ 产氢量也达到了 $17.43 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ;相比纯 $\text{CeO}_2$ 催化剂,产氢量分别提升了110%、91%和78%;相比5%和15%的掺杂比例, $\text{CeO}_2$ 体系中掺杂10%的催化效果明显,制氢效果提升显著。

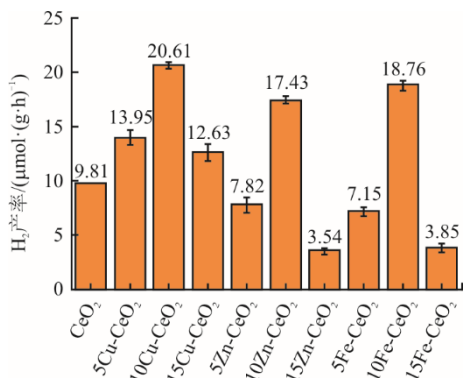


图2 3种金属3种掺杂比例 $\text{CeO}_2$ 催化剂氢气产率  
Fig.2 Hydrogen production rates of the  $\text{CeO}_2$  catalysts doped with three metals at three doping ratios

图2中,15Fe- $\text{CeO}_2$ 、15Zn- $\text{CeO}_2$ 和5Zn- $\text{CeO}_2$ 的催化效果均不如原 $\text{CeO}_2$ 。这可能是因为低掺杂比例下,较为分散的金属离子可以促进电子和空穴的分离,随着掺杂比例的增加,抑制复合的效果越明显;然而掺杂比例增加到一定值以后,过多的电子陷阱反而会促进电子空穴对的复合,不利于光生载流子的分离,降低了材料的催化活性<sup>[17-18]</sup>。

催化剂比表面积是催化活性的重要参数,更大的比表面积意味着有更多反应位点可以参与反应,更多的表面晶格氧位置能够生成氧空位。所测得的比表面积见表1。由表1可以发现:掺杂金属后的 $\text{CeO}_2$ 催化剂比表面积与 $\text{CeO}_2$ 接近,差距均在20%以内;掺入元素不同,比表面积差异较大,5Fe- $\text{CeO}_2$ 和15Fe- $\text{CeO}_2$ 由于比表面积比 $\text{CeO}_2$ 的比表面积低,导致其制氢性能低于 $\text{CeO}_2$ 。

表1 金属掺杂 $\text{CeO}_2$ 的比表面积分析结果  
Tab.1 BET analysis results of the metal-doped  $\text{CeO}_2$

催化剂类型	比表面积( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
5Cu- $\text{CeO}_2$	45.36
10Cu- $\text{CeO}_2$	48.62
15Cu- $\text{CeO}_2$	46.56
5Zn- $\text{CeO}_2$	42.68
10Zn- $\text{CeO}_2$	46.23
15Zn- $\text{CeO}_2$	44.25
5Fe- $\text{CeO}_2$	40.12
10Fe- $\text{CeO}_2$	45.26
15Fe- $\text{CeO}_2$	40.25
$\text{CeO}_2$	42.34

因此,选用3种金属10%掺杂比例的催化剂样品进行表征和机理分析。为确定实际掺杂比例与实验预设是否相符合,使用感应耦合等离子体(ICP)测试对实际掺杂比例进行分析比较,结果见表2。由表2可见,3种金属的实际掺杂比例均接近10%的预设值。

表2 ICP测试3种掺杂氧化铈实际掺杂比例  
Tab.2 The actual doping ratios of three doped cerium oxides measured by ICP

样品	10Cu- $\text{CeO}_2$	10Fe- $\text{CeO}_2$	10Zn- $\text{CeO}_2$
掺杂比例/%	9.66	9.50	10.25

为了验证 $\text{CeO}_2$ 基催化剂作为光热制氢催化剂的稳定性,文献[16,19]将 $\text{CeO}_2$ 协同催化剂在一次完整的反应后以相同条件再进行连续4次实验,通过5次实验来验证其循环性能, $\text{H}_2$ 产率在后几次循环中趋于稳定,可以排除制备过程中的原生氧空位或杂质的影响,也证明了 $\text{CeO}_2$ 基催化剂作为制氢催化剂的稳定性。

### 2.2 光热制氢催化剂结构表征

#### 2.2.1 微观形貌和晶相结构

图3展示了 $\text{CeO}_2$ 、10Cu- $\text{CeO}_2$ 、10Fe- $\text{CeO}_2$ 和10Zn- $\text{CeO}_2$ 的TEM图像。从图3可看到催化剂具体形貌为纳米球,使用Digital Micrograph软件估测出所测样品粒径分别为 $\text{CeO}_2$  ( $(25.0\pm 0.5) \text{ nm}$ )、10Cu- $\text{CeO}_2$  ( $(8.0\pm 0.5) \text{ nm}$ )、10Fe- $\text{CeO}_2$  掺杂 ( $(10.0\pm 0.5) \text{ nm}$ )、10Zn- $\text{CeO}_2$  ( $(12.0\pm 0.5) \text{ nm}$ ),掺杂后粒径更为细密,粒径减小。粒径对催化剂特性的改变可能会影响氧空位的生成,以及与颗粒尺寸相关的 $\text{O}^{2-}$ 离子的流动性,这表示晶体粒径可能对氧空位的生成及消耗均有一定影响<sup>[20]</sup>。

$\text{CeO}_2$ 以及10%掺杂Cu、Fe、Zn的样品XRD图谱如图4所示。通过XRD图谱可以看出 $\text{CeO}_2$ 以

及 10% 掺杂 Cu、Fe、Zn 的 4 个样品的出峰位置均相同。这些峰分别代表  $\text{CeO}_2$  的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420)、(422) 晶面<sup>[21]</sup>, 其中 (111) 晶面对应主峰晶面。除去这些晶峰外, 未观察到其他金属和金属氧化物的晶峰面和杂峰。由此判断, 所检测样品均为较纯的面心立方体结构, 并且推测所掺杂金属较好地融入了  $\text{CeO}_2$  晶格中, 未形成其他金属杂质<sup>[22]</sup>。

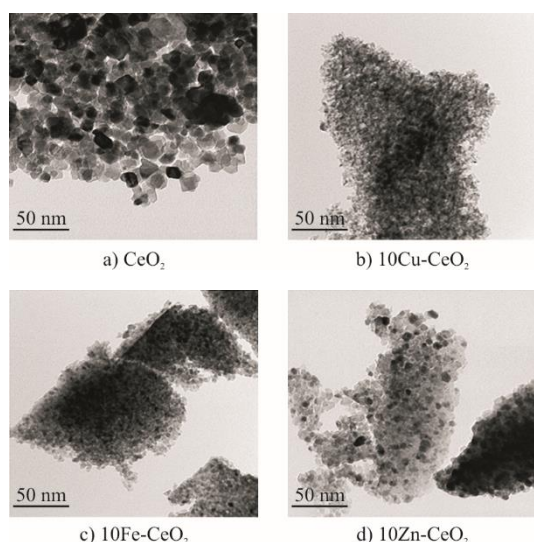


图 3 催化剂的 TEM 图像  
Fig.3 TEM images of the catalysts

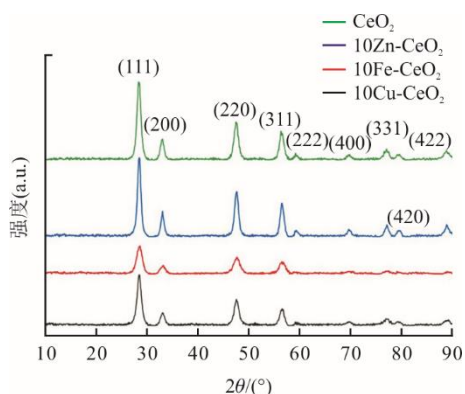


图 4  $\text{CeO}_2$  以及 10% 掺杂 Cu、Fe、Zn 样品 XRD 图像  
Fig.4 XRD images of  $\text{CeO}_2$  and the samples doped with Cu, Fe and Zn at a ratio of 10%

为了进一步获取结构信息, 对 XRD 图谱中 (111) 晶面的主衍射峰进行放大处理, 得到图 5。由图 5 可知, 成功制备出了 3 种金属的  $\text{CeO}_2$  掺杂体, 金属掺杂样品主峰相比于纯  $\text{CeO}_2$  主峰均有一定程度的偏移。根据布拉格公式  $2d\sin\theta=n\lambda$ , 当衍射峰发生右移则  $\theta$  增大, 此时晶格常数会相应减小。根据数据显示  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的离子半径 (72、64、74 pm) 均小于  $\text{Ce}^{4+}$  离子半径 (92 pm), 离子

半径相比均较小。所以, 当所掺杂的金属离子掺杂过程中代替  $\text{CeO}_2$  晶格中的离子时, 会导致晶面间距缩小<sup>[23]</sup>; 而当所掺杂的金属离子掺杂过程中镶嵌入晶格间隙中时, 则会导致晶面间距变大。因此, 通过对主衍射峰的分析可知,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  是以代替  $\text{Ce}^{4+}$  的途径掺杂  $\text{CeO}_2$  的, 而  $\text{Fe}^{3+}$  是以镶嵌入  $\text{CeO}_2$  晶格间隙中的途径来掺杂  $\text{CeO}_2$  的。

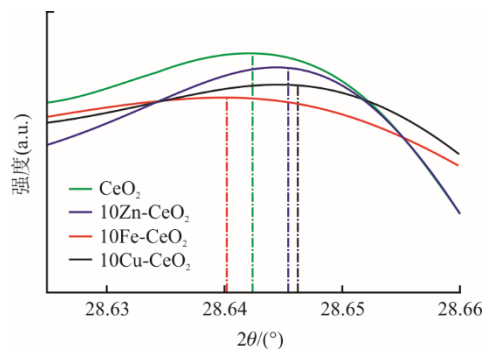


图 5  $\text{CeO}_2$  以及 10% 掺杂 Cu、Fe、Zn 样品主峰放大图  
Fig.5 Enlarged view of the main peaks in XRD patterns of  $\text{CeO}_2$  and the samples doped with Cu, Fe and Zn at a ratio of 10%

## 2.2.2 光学响应特征

$\text{CeO}_2$  以及 10% 掺杂 Cu、Fe、Zn 样品紫外-可见光分光漫反射光谱分析表征如图 6 所示。吸收峰的具体波长位置反映了样品的光吸收能力。图 6 中掺杂了 10% Fe、Cu、Zn 的  $\text{CeO}_2$  发生了红移现象 (吸收边向长波长方向移动), 表明掺杂降低了  $\text{CeO}_2$  的带隙, 从而提高了对可见光的吸收。曲线高度 (强度) 反映了材料对不同波长光的吸收效率。掺杂后的  $\text{CeO}_2$  样品光吸收强度增加, 表明掺杂增强了光催化的潜力。从图 6 中观察到, 10% Cu、Fe、Zn 3 种金属的掺杂在紫外线波段都保留了  $\text{CeO}_2$  对紫外线的吸收能力, 并且对可见光波段的吸收能力都有一定程度的提高。其中, 对于可见光的吸收能力从强到弱依次为  $10\text{Cu-CeO}_2 > 10\text{Fe-CeO}_2 > 10\text{Zn-CeO}_2$ , 与  $\text{CeO}_2$  相比均有较大提升。因此, 由 UV 可以得知, 在不考虑其他影响因素的情况下, 光催化性能由强到弱依次为  $10\text{Cu-CeO}_2 > 10\text{Fe-CeO}_2 > 10\text{Zn-CeO}_2$ 。

在得到 UV 表征图后, 绘制 Tauc 图如图 7 所示, 通过外推法得到切线与横坐标交点, 交点的横坐标值即为该样品所对应的禁带宽度估值。由图 7 数据所得 4 种样品禁带宽度为  $E_g(10\text{Cu-CeO}_2)=2.48 \text{ eV} < E_g(10\text{Zn-CeO}_2)=2.77 \text{ eV} < E_g(10\text{Fe-CeO}_2)=2.96 \text{ eV} < E_g(\text{CeO}_2)=3.12 \text{ eV}$ , 这说明金属掺杂降低了  $\text{CeO}_2$  半导体的禁带宽度。掺杂离子在  $\text{CeO}_2$  半导体原来的

价带和导带之间引入了新的杂质能级,缩短了载流子的迁移距离,使得电子能够以更低的赋能激发,从而在光热协同反应中产生更多的光生电子-空穴对,表现为掺杂样品在紫外可见波段有更高的吸收强度和更宽的吸收范围,且具有更好的光催化性能<sup>[24]</sup>。

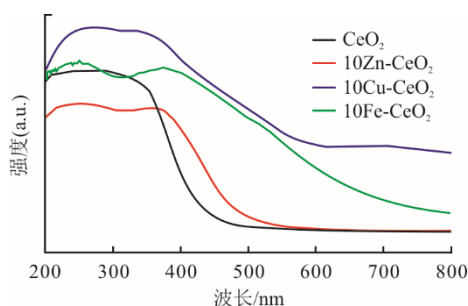


图 6 CeO<sub>2</sub> 以及 10% 掺杂 Cu、Fe、Zn 样品的 UV 表征图  
Fig.6 UV characterization of CeO<sub>2</sub> and the samples doped with Cu, Fe and Zn at a ratio of 10%

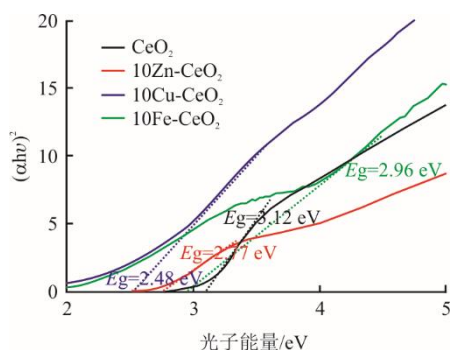


图 7 CeO<sub>2</sub> 以及 10% 掺杂 Cu、Fe、Zn 样品的 Tauc 图  
Fig.7 Tauc plots of CeO<sub>2</sub> and the samples doped with Cu, Fe and Zn at a ratio of 10%

CeO<sub>2</sub> 以及 10% 掺杂 Cu、Fe、Zn 样品固体光致发光光谱 PL 表征如图 8 所示。由图 8 可以看出,3 种金属掺杂 CeO<sub>2</sub> 样品的形状与 CeO<sub>2</sub> 的峰状一样,这说明金属元素的掺杂没有对 CeO<sub>2</sub> 的发光机理产生实质性影响,依旧是由发射带间光子和氧空位映入杂质能级二者共同决定<sup>[25-26]</sup>。

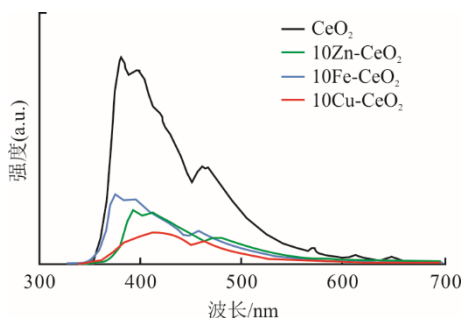


图 8 CeO<sub>2</sub> 以及 10% 掺杂 Cu、Fe、Zn 样品的 PL 图  
Fig.8 PL spectra of CeO<sub>2</sub> and the samples doped with Cu, Fe and Zn at a ratio of 10%

图 8 中主峰峰值降低,代表光生电子空穴对的复合能力下降,而光生电子空穴对的复合能力下降的原因是掺杂的金属离子有效捕获光生电子降低了光生电子空穴对的复合能力,提高能级受到激发的电子能够有效参与光热耦合分解水制氢反应<sup>[21,27]</sup>。因此,对光生电子空穴对的复合能力抑制能力由强到弱依次是 10Cu-CeO<sub>2</sub>>10Zn-CeO<sub>2</sub>>10Fe-CeO<sub>2</sub>,这也代表了催化活性由强到弱的顺序<sup>[28-29]</sup>。

### 2.2.3 电子顺磁共振 (EPR) 结果

EPR 是一种通过测量样品中自由基、基态或激发态原子核周围的未成对电子自旋与外加磁场相互作用的技术<sup>[30-31]</sup>。图 9 为 CeO<sub>2</sub> 以及 10% 掺杂 Cu、Fe、Zn 样品的 EPR 图。由图 9 可见,10Cu-CeO<sub>2</sub> 在  $g=2.003$  处的峰值比 10Fe-CeO<sub>2</sub> 和 10Zn-CeO<sub>2</sub> 的更强,表明其含有更多的氧空位。

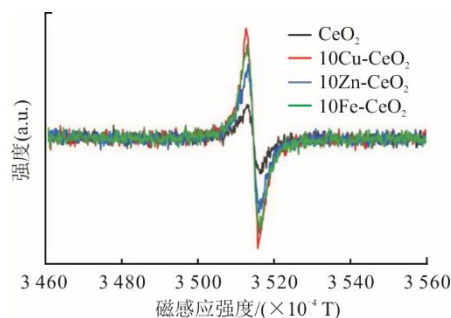


图 9 CeO<sub>2</sub> 以及 10% 掺杂 Cu、Fe、Zn 样品的 EPR 图  
Fig.9 EPR spectra of CeO<sub>2</sub> and the samples doped with Cu, Fe and Zn at a ratio of 10%

图 10 为 10Cu-CeO<sub>2</sub> 在光反应前、光反应后和热反应后的 EPR 图。由图 10 可见,10Cu-CeO<sub>2</sub> 在光照后氧空位含量得到了大幅提升,证明了其在光照后生成了大量氧空位,适用于光热协同制氢反应。而反应后的氧空位含量下降说明了氧空位确实在热反应中被消耗,从而还原水产生了氢气。但氧空位并没有恢复至光照前的水平,证明了即使是 40 min 的热反应时长,氧空位也并未完全消耗。

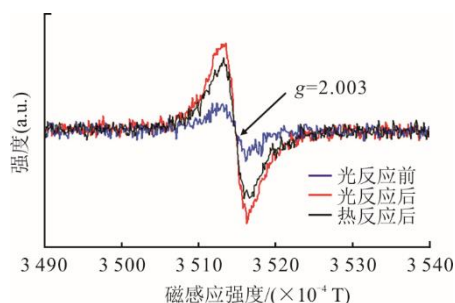


图 10 10Cu-CeO<sub>2</sub> 在光反应前、光反应后和热反应后的 EPR 图  
Fig.10 EPR spectra of 10Cu-CeO<sub>2</sub> before and after photoreaction, and after thermal reaction

图9表明由于掺杂Cu大幅增加了CeO<sub>2</sub>纳米颗粒在光照时生成的表面氧空位,同时Cu掺杂改性大幅提升了样品的光吸收能力,抑制了光生电子空穴对的复合,基于掺杂的改性方法优化了CeO<sub>2</sub>基催化剂的催化效率<sup>[32-33]</sup>。由于量子禁锢效应,半导体金属氧化物的带隙与纳米颗粒的尺寸之间存在反比关系,当半导体材料尺寸缩小到纳米级别时,电子和空穴的运动被限制在非常小的空间内,由于空间的限制,电子和空穴的能级不再连续,而变成离散的能级<sup>[2]</sup>。随着纳米颗粒尺寸的减小,能级间间隔(即带隙)增大。这意味着小尺寸纳米颗粒具有更高的能带间隙,从而能够吸收更高能量的光子。这一特性使得小粒径的半导体材料在紫外区或更高能量的光谱范围内具有更好的光响应性,可以认为小粒径的样品更容易表现出更优的光响应特性,这一优势在掺杂Cu后表现得更加明显(图3),说明CeO<sub>2</sub>的氧空位生成的确受掺杂金属和杂原子的综合影响。

### 3 结 论

1)金属掺杂显著优化了CeO<sub>2</sub>的催化制氢性能,尤其是掺杂10%的Cu、Fe、Zn展现了良好的协同催化效应。其中,效果最好的10Cu-CeO<sub>2</sub>产氢率达到20.61 μmol/(g·h),是CeO<sub>2</sub>的2倍,其次是10Zn-CeO<sub>2</sub>产氢率为18.76 μmol/(g·h),效果最弱的10Fe-CeO<sub>2</sub>产氢率也达到了17.43 μmol/(g·h)。这表明,通过精确调控掺杂种类和比例可以提高CeO<sub>2</sub>基催化剂的制氢能力。

2)Cu在多种掺杂比例下均表现出持续的催化增强效果,而Fe和Zn的最佳掺杂比例仅有10%。这主要是由于Fe和Zn在其他比例下的掺杂导致了比表面积的大幅减少,同时低掺杂比例催化剂不足以促进电子和空穴分离,然而过高掺杂比例下会产生电子陷阱也不利于光生载流子的分离,反而会降低材料催化活性。

3)掺杂引起的禁带宽度变化对CeO<sub>2</sub>的光吸收性能有显著提升,同时降低了电子-空穴对的复合率。其中,10Cu-CeO<sub>2</sub>的禁带宽度仅为2.48 eV,其次是10Zn-CeO<sub>2</sub>和10Fe-CeO<sub>2</sub>,禁带宽度分别是2.77 eV和2.96 eV,均低于未掺杂的纯CeO<sub>2</sub>(3.12 eV)。这可以归因于掺杂离子在CeO<sub>2</sub>半导体原来的价带和导带之间引入了新的杂质能级,从而在光热协同反应中产生更多的光生电子-空穴对。

### [参 考 文 献]

- [1] ZHANG Y, CHEN J, XU C, et al. A novel photo-thermochemical cycle of water-splitting for hydrogen production based on TiO<sub>2-x</sub>/TiO<sub>2</sub>[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(4): 2215-2221.
- [2] 原志听, 李琦. 绿色创新技术碳减排成本收益核算研究——以电力行业为例[J]. *中国物价*, 2024(5): 20-24. YUAN Zhiting, LI Qi. Research on cost and benefit accounting of carbon emission reduction by green innovative technologies: a case study of the power industry[J]. *China Price*, 2024(5): 20-24.
- [3] 赵硕, 王勇, 汪鑫, 等. 燃煤掺烧氢对燃烧特性影响的试验研究[J/OL]. *洁净煤技术*, 1-7[2025-04-14]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20240730.0944.002.html>. ZHAO Shuo, WANG Yong, WANG Xin, et al. Experimental study on the impact of hydrogen co-firing on combustion characteristics of coal[J/OL]. *Clean Coal Technology*, 1-7[2025-04-14]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20240730.0944.002.html>.
- [4] 王岸, 刘晓瞳, 高远, 等. 基于光热协同反应的太阳能有序转化系统[J]. *太阳能学报*, 2021, 42(11): 144-148. WANG An, LIU Xiaotong, GAO Yuan, et al. Solar energy ordered conversion system based on photothermal synergistic reaction[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2021, 42(11): 144-148.
- [5] 熊子文, 王浩, 李文瑞, 等. 燃煤电厂运行全过程的碳排放全生命周期评价与预测[J/OL]. *洁净煤技术*, 1-10[2025-04-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.td.20240708.1838.002.html>. XIONG Ziwen, WANG Hao, LI Wenrui, et al. Life cycle assessment and prediction of carbon emissions in the full operation process of coal-fired power plants[J/OL]. *Clean Coal Technology*, 1-10[2025-04-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.td.20240708.1838.002.html>.
- [6] 孙益, 郭啸晋, 徐祥. 耦合绿电煤气化生产化学品过程CO<sub>2</sub>减排潜力[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(4): 111-119. SUN Yi, GUO Xiaojin, XU Xiang. CO<sub>2</sub> emission reduction potential in the process of producing chemicals through coupled green power coal gasification[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(4): 111-119.
- [7] 国家统计局. 中国统计年鉴2024[M]. 北京: 中国统计出版社, 2024: 1. National Bureau of Statistics of China. *China statistical yearbook 2024*[M]. Beijing: China Statistics Press, 2024: 1.
- [8] GONG J, MENG F, YANG X, et al. Controlled hydrothermal synthesis of triangular CeO<sub>2</sub> nanosheets and their formation mechanism and optical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 689: 606-616.
- [9] LE GAL A, ABANADES S. Dopant incorporation in ceria for enhanced water-splitting activity during solar thermochemical hydrogen generation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 13516-13523.
- [10] YUE L, ZHANG X M. Structural characterization and photocatalytic behaviors of doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 475(1): 702-705.
- [11] DI PAOLA A, IKEDA S, MARCÌ G, et al. Transition metal doped TiO<sub>2</sub>: physical properties and photocatalytic behaviour[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2001, 3(4): 171-176.

- [12] ZHOU Y C, RAHAMAN M N. Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine CeO<sub>2</sub> powders[J]. *Journal of Materials Research*, 1993, 8(7): 1680-1686.
- [13] ASLAM M, QAMAR M T, SOOMRO M T, et al. The effect of sunlight induced surface defects on the photocatalytic activity of nanosized CeO<sub>2</sub> for the degradation of phenol and its derivatives[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 391-402.
- [14] HANAFY B I, CAVE GARETH W V, BARNETT Y, et al. Ethylene glycol coated nanoceria protects against oxidative stress in human lens epithelium[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(29): 16596-16605.
- [15] ZHANG B, XU K, ZHENG X, et al. Study of a hydrogen inhibition method with sodium tungstate for wet aluminum dust removal systems[J]. *Coatings*, 2020, 10(5): 431.
- [16] LI R, WEN C, YAN K, et al. The water splitting cycle for hydrogen production at photo-induced oxygen vacancies using solar energy: experiments and DFT calculation on pure and metal-doped CeO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(13): 7128-7141.
- [17] 邓博文. 金属氧化物半导体光热协同分解二氧化碳[D]. 杭州: 浙江大学, 2019: 1.  
DENG Bowen. Photothermal synergistic decomposition of carbon dioxide using metal oxide semiconductors[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019: 1.
- [18] 潘富强. 基于光反应强化的光热化学循环还原 CO<sub>2</sub> 研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018: 1.  
PAN Fuqiang. Research on photothermal chemical looping reduction of CO<sub>2</sub> based on photoreaction enhancement[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018: 1.
- [19] YAN K, WEN C, LI R, et al. Morphological optimized CeO<sub>2</sub> and Cu-doped CeO<sub>2</sub> nanocrystals for hydrogen production by solar photo-thermochemical water splitting based on surface photoinduced oxygen vacancies[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 636: 157779.
- [20] ZACHERLE T, SCHRIEVER A, DE SOUZA R A, et al. Ab initio analysis of the defect structure of ceria[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(13): 134104.
- [21] RENUKA N K. Structural characteristics of quantum-size ceria nano particles synthesized via simple ammonia precipitation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 513: 230-235.
- [22] MANIBALAN G, MURUGADOSS G, THANGAMUTHU R, et al. Facile synthesis of heterostructure CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for enhanced electrochemical sensor and solar cell applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 773: 449-461.
- [23] TAN H, LI Y, KIM J, et al. Sub-50 nm iron-nitrogen-doped hollow carbon sphere-encapsulated iron carbide nanoparticles as efficient oxygen reduction catalysts[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(7): 1800120.
- [24] DOCAO S, KOIRALA A R, KIM M G, et al. Solar photochemical-thermal water splitting at 140 °C with Cu-loaded TiO<sub>2</sub>[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(2): 628-640.
- [25] TANG S, SUN J, HONG H, et al. Solar fuel from photo-thermal catalytic reactions with spectrum-selectivity: a review[J]. *Frontiers in Energy*, 2017, 11(4): 437-451.
- [26] BALTA M T, DINCER I, HEPBASLI A. Energy and exergy analyses of magnesium-chlorine (Mg-Cl) thermochemical cycle[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(6): 4855-4862.
- [27] THAKUR N, MANNA P, DAS J. Synthesis and biomedical applications of nanoceria, a redox active nanoparticle[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2019, 17(1): 84.
- [28] HOSSEINI M, AMJADI I, MOHAJERI M, et al. Sol-gel synthesis, physico-chemical and biological characterization of cerium oxide/polyallylamine nanoparticles[J]. *Polymers*, 2020, 12(7): 1444.
- [29] MAI H X, SUN L D, ZHANG Y W, et al. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(51): 24380-24385.
- [30] WANG S, ZHAO L, WANG W, et al. Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO<sub>2</sub> with methanol[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(12): 5582-5588.
- [31] BEZERRA M A, SANTELLI R E, OLIVEIRA E P, et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry[J]. *Talanta*, 2008, 76(5): 965-977.
- [32] MANIBALAN G, RAJESH KUMAR M, MURUGADOSS G, et al. Novel chemical route for synthesis of CeO<sub>2</sub>-ZnO nanocomposite towards high electrochemical supercapacitor application[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(7): 8746-8755.
- [33] CHANG H Y, CHEN H I. Morphological evolution for CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by precipitation technique[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 283(3): 457-468.

(责任编辑 杨嘉蕾)