

纳米 $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$ 的制备及其光催化性能研究

吴 限^{1,2} 周 健¹ 邓雪莹¹ 马 诚¹ 李丽华¹ 张金生¹

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 抚顺 113001,
2. 南开大学弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300457)

摘 要 通过共沉淀法制备了纳米氧化铈/氧化锌/氧化镁($\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$)复合光催化剂。采用 X 射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)以及紫外-可见吸收光谱法(UV-Vis)对制得的纳米 $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$ 进行表征,并对染料亚甲基蓝(MB)进行光催化降解。结果表明,采用共沉淀法合成的纳米 $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$ 具有良好的光催化性能,在 MB 的初始浓度为 20mg/L, $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$ 浓度为 0.2g/L, 紫外光照射 40min 条件下,对 MB 的降解率达到 98%,紫外光照射 60min 条件下 MB 完全降解,优于相同方法合成的 CeO_2/ZnO 。

关键词 纳米 $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$, 光催化, 亚甲基蓝

Research on preparation and photocatalysis of nano $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$

Wu Xian^{1,2} Zhou Jian¹ Deng Xueying¹ Ma Cheng¹ Li Lihua¹ Zhang Jinsheng¹

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113001; 2. The Key Laboratory of Weak Light
Nonlinear Photonics, Nankai University, Tianjin 300457)

Abstract $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$ nanocomposite was synthesized by a simple coprecipitation method. The nanocomposite was characterized by XRD, TEM, FT-IR and UV-Vis spectra. The photocatalytic degradation was carried out using methylene blue (MB) as the degradation target. The results showed that nano $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$ synthesized by this method had good photocatalytic performance. When the initial concentration of MB was 20mg/L, the concentration of $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$ was 0.2g/L and ultraviolet radiation was 40min, the degradation rate of MB reached 98%. And MB was completely degraded in 60min, which was better than CeO_2/ZnO synthesized by the same method.

Key words $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$ nanocomposite, photocatalysis, MB

纳米氧化铈(CeO_2)具有优良的催化及储放氧能力,纳米氧化锌(ZnO)具有优良的光催化性能^[1],将二者复合能将各自具有的优良性能充分有效的发挥,因此受到科研人员的广泛关注^[2-5]。Kaur 等^[2]采用水热法合成复合纳米 CeO_2/ZnO ,其具有良好的紫外吸收特性以及光催化特性,其光催化降解染料亚甲基蓝(MB)的能力优于单组分的纳米 CeO_2 与 ZnO 。Liu 等^[3]采用湿化学沉淀法合成纳米 CeO_2/ZnO 光催化剂,并提出其光催化性能优于 ZnO 是由于吸收带的红移以及优良的 CeO_2 储氧能力。此外 CeO_2 、 ZnO 以及其他金属氧化物形成的三元复合纳米材料由于其优越的性能也得到科研人

员的广泛关注^[6-9]。

纳米氧化镁(MgO)具有良好的化学稳定性、无毒性以及环境友好等特性,且具备良好的染料吸附与去除功能,使其成为具有较好市场前景的污水处理材料^[10-11]。此外, MgO 由于其带隙很宽,与光催化材料的复合时可以减缓其载流子复合,进而增强其光催化降解染料的能力。Bandara 等^[12-13]报道了 MgO 与氧化锡以及二氧化钛复合可使其染料吸收量以及光催化性能大大增强,并提出减缓载流子复合的机理。Xu 等^[14]报道了镁锌铜三元金属氧化物光催化剂具有良好的可见光催化效果,并提出 MgO 通过界面阻隔电子空穴对的复合进而增强光催化的

基金项目:辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2016019);中央高校基本科研业务费专项弱光非线性光子学教育部重点实验室(南开大学)开放基金项目(OS18-2)

作者简介:吴限(1985-),男,博士,讲师,研究方向为纳米材料合成与 XRD 分析。

机理。MgO 与 ZnO 复合同样可以提高其光催化性能^[15]。但 MgO 与 CeO₂/ZnO 复合并未见报道。鉴于此,本研究采用共沉淀法合成纳米 CeO₂/ZnO/MgO,并对其光催化性能进行评估。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四水合硫酸铈[Ce(SO₄)₂·4H₂O,分析纯],国药集团化学试剂有限公司;七水合硫酸锌(ZnSO₄·7H₂O,分析纯),天津光复化工有限公司;七水合硫酸镁(MgSO₄·7H₂O,分析纯),沈阳新城化工有限公司;碳酸钠(Na₂CO₃)、无水乙醇,均为分析纯,沈阳试剂二厂。

磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;真空干燥箱(DZF-6090 型),上海一恒科学仪器有限公司;马弗炉(XL-100 型),上海意丰电炉有限公司;超声仪(SB2200-T 型),上海奥特赛恩斯仪器公司;X射线衍射仪(XRD,D8 DAVINCI 型),德国布鲁克公司;透射电子显微镜(TEM,JEM-2100F 型),日本电子株式会社;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,WQF-520 型),北分瑞利有限公司;紫外可见分光光度计(UV-Vis,mini1240 型),日本岛津公司。

1.2 样品的制备

以 Na₂CO₃ 为沉淀剂,采用共沉淀法制备纳米 CeO₂/ZnO/MgO 材料。称取 Ce(SO₄)₂、ZnSO₄ 以及 MgSO₄ 按摩尔配合比 1:2:2 配成总浓度为 0.25mol/L 的水溶液,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)70℃ 条件下进行搅拌,缓慢滴加 Na₂CO₃ 至 pH=7,反应 2h,室温陈化 12h 后将制得的沉淀物过滤,并采用蒸馏水与乙醇轮流洗涤 3 次至上清液无硫酸根离子(氯化钡溶液检验,到无白色沉淀出现为止),采用真空干燥箱(DZF-6090 型,上海一恒科学仪器有限公司)100℃ 恒温干燥 2h,采用马弗炉(XL-100 型,上海意丰电炉有限公司)500℃ 煅烧 2h,即制得纳米 CeO₂/ZnO/MgO 粉体,标记为 CZM。

纳米 CeO₂/ZnO 粉体的制备,采用 Ce(SO₄)₂ 与 ZnSO₄ 的摩尔配合比为 1:2 为原料采用上述同样方法,即制得纳米 CeO₂/ZnO 粉体,标记为 CZ。

1.3 光催化性能测试

以亚甲基蓝(MB)为模拟污染物,对 CeO₂/ZnO/MgO 光催化效果进行研究。称取一定量的 CeO₂/ZnO/MgO(添加的浓度分别为 0.02、0.04、0.1、0.2、0.4 和 1.0g/L),采用超声仪(SB2200-T

型,上海奥特赛恩斯仪器公司)超声分散 100mL 初始浓度为 20mg/L 的 MB 溶液,在黑暗处避光采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌 30min,达到吸附平衡,采用紫外灯(15W,雪莱特公司)为光源进行照射,每隔 10min 取出 5mL 待测液离心分离,采用紫外可见分光光度计(UV-Vis,mini1240 型,日本岛津公司)测试 MB 在最大吸收波长处(664nm)的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

CeO₂/ZnO/MgO 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,28.550°、33.077°、47.490°、56.328°、59.096°、69.407°和 76.736°为 CeO₂ 的衍射峰,对应 PDF04—0593 卡片,晶面为(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)和(331);31.777°、34.420°、36.261°、47.544°、56.612°、62.859°、66.396°、67.961°、69.105°、72.561°和 76.977°为 ZnO 的衍射峰,根据 PDF 70—2551 卡片对应晶面(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(004)、(202);MgO 的峰则十分弱并重叠在 CeO₂ 与 ZnO 的峰中,几乎看不到,说明 MgO 主要为非晶态。

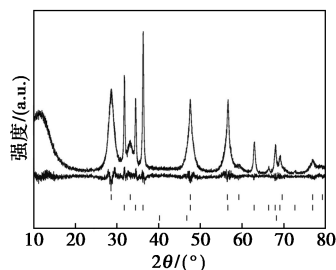


图 1 CeO₂/ZnO/MgO 的 XRD 谱图

进一步对 CeO₂/ZnO/MgO 的 XRD 结果进行 Rietveld 全谱拟合^[16]。Rietveld 全谱拟合分析、精修过程采用 TOPAS 软件完成,精修中采用的立方相 CeO₂ 结构数据来自无机晶体结构数据库(ICSD #29046)、六方相 ZnO 结构数据来自无机晶体结构数据库(ICSD #31060)、立方相 MgO 结构数据来自无机晶体结构数据库(ICSD #26958)。CeO₂/ZnO/MgO 的 Rietveld 精修结果见表 1。从表 1 可知,实测值和计算值拟合差值很小。拟合结果加权剩余方差因子 $R_{wp}=9.29\%$,小于 15%;拟合优值 $GOF=1.23$,在 1~1.5 之间,因此计算结果可靠。

根据原料物质的量计算出的 CeO₂、ZnO 及 MgO 的质量分数分别为 41.55%、39.13% 和

19.32%。由 Rietveld 精修计算出的 CeO₂、ZnO、MgO 以及非晶相的质量分数分别 41.50%、38.39%、2.99%和 17.12%。由此判断所合成材料中,CeO₂ 及 ZnO 为晶相,而 MgO 未完全结晶,结晶度约 14.9%。

表 1 CeO₂/ZnO/MgO 的 Rietveld 精修结果

物相	CeO ₂	ZnO	MgO	非晶相
空间群	Fm $\bar{3}$ m	P6 ₃ mc	Fm $\bar{3}$ m	—
晶粒尺寸/nm	7.2	43.4	33.3	—
质量分数/%	41.5	38.39	2.99	17.12
晶胞参数/Å	$a=5.400$	$a=3.252, c=5.203$	$a=3.885$	—
拟合优值		1.23		
R_{exp}		7.58		
R_{wp}		9.29		

由于复合氧化物峰重叠以及仪器因素等影响,由谢乐公式计算出的晶粒尺寸误差较大。因此晶粒尺寸由 Rietveld 法拟合获得,由拟合结果可知 CeO₂ 的晶粒尺寸为 7.2nm,ZnO 的晶粒尺寸为 43.4nm。由于 MgO 主要为非晶相,其拟合获得的晶粒尺寸误差较大,不宜采信。

ZnO 精修后晶胞参数为 $a=3.252\text{nm}$, $c=5.203\text{nm}$,小于数据库(ICSD # 31060)中 ZnO 的 $a=3.351\text{nm}$, $c=5.226\text{nm}$ 。CeO₂ 精修后 a 值为 5.400nm ,也略小于数据库(ICSD # 29046)中 CeO₂ 的 a 值 5.411nm 。这可能是由于共沉淀法合成过程中界面相互作用引起的。

2.2 FT-IR 分析

CeO₂/ZnO/MgO 的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,3340cm⁻¹附近的宽吸收峰为 CeO₂、ZnO 及 MgO 表面吸附水而形成的羟基伸缩振动特征峰,1623cm⁻¹ 为游离水中 H—O—H 弯曲振动峰^[8],1400cm⁻¹ 为 CO₃²⁻ 反对称伸缩振动,1120cm⁻¹为 C—O 伸缩振动^[9],400~850cm⁻¹区域的振动为 M—O 和 O—M—O(M=Ce、Zn、Mg),800cm⁻¹为 Ce—O 弯曲振动峰,605cm⁻¹为 Zn—OH 的振动特征峰^[8]。

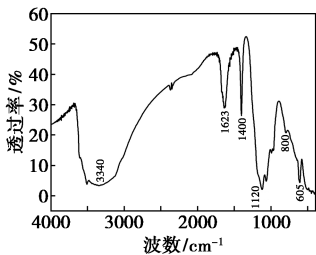


图 2 CeO₂/ZnO/MgO 的 FT-IR 谱图

2.3 TEM 分析

CeO₂/ZnO/MgO 的 TEM 图见图 3。从图可以看出,制得的 CeO₂/ZnO/MgO 由小于 10nm 的小颗粒以及 30~50nm 的大颗粒构成,这与 Rietveld 精修结果一致,由此判定小于 10nm 颗粒为 CeO₂,30~50nm 的大颗粒为 ZnO;从图中可以看到明显的晶格条纹,说明制得的 CeO₂/ZnO/MgO 结晶度较好,CeO₂ 与 ZnO 复合较好,由于没有发现 MgO 的晶格条纹,说明 MgO 的结晶度较差。

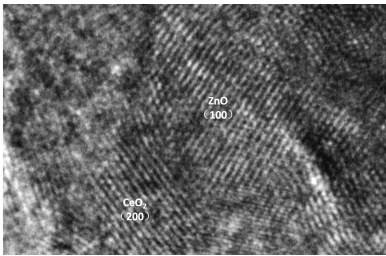


图 3 CeO₂/ZnO/MgO 的 TEM 图

2.4 UV-Vis 分析

CeO₂/ZnO/MgO 的 UV-Vis 谱图见图 4。从图可以看出,CeO₂/ZnO/MgO 的最大吸收波长为 $\lambda_1=217\text{nm}$ 、 $\lambda_2=370\text{nm}$,另外在可见光区域也有一定的吸收,这是由于 CeO₂/ZnO/MgO 的散射引起的。

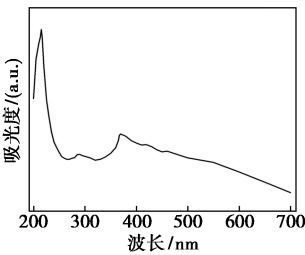


图 4 CeO₂/ZnO/MgO 的 UV-Vis 谱图

2.5 光催化性能分析

在 CeO₂/ZnO/MgO 和 CeO₂/ZnO 浓度分别为 0.2g/L,MB 溶液初始浓度为 20mg/L 的条件下,CeO₂/ZnO/MgO 和 CeO₂/ZnO 光催化降解 MB 的曲线见图 5。从图可以看出,在紫外光照射条件下,前 20min 内,CeO₂/ZnO/MgO 对 MB 的降解呈快速增长态势;20min 后至 40min,降解率增长幅度有所减缓;在 40min 条件下降解率达到 98%,40min 后降解率呈缓慢增长态势,至 60min 时,CeO₂/ZnO/MgO 对 MB 的降解率达到 100.0%;而采用相同方法合成的 CeO₂/ZnO 光催化剂在 40min 条件下,对 MB 的降解率仅为 61%,60min 降解率为

81%,效果比 $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$ 差。

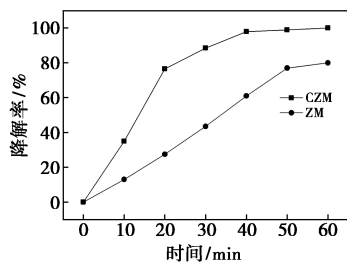


图 5 $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$ 和 CeO_2/ZnO 光催化降解 MB 的曲线图

3 结论

采用共沉淀法合成了纳米 $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$ 。研究表明:制得的纳米 $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$ 的结晶度较好, CeO_2 与 ZnO 复合较好,具有优良的光催化活性,在 MB 溶液初始浓度为 20mg/L , $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$ 浓度为 0.2g/L 条件下, $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{MgO}$ 对 MB 在降解 40min 时的降解率达到 98%,60min 时降解率可达到 100%,在光催化领域有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 杨志广,李运林,李艺嘉,等.纳米氧化锌光催化剂的制备及性能研究[J].化工新材料,2016,44(5):194-195.
- [2] Kaur J,Bhukal S,Gupta K,et al.Nanocomposite of CeO_2 and ZnO :an active material for the treatment of contaminated water[J].Materials Chemistry & Physics,2016,177(1):512-520.
- [3] Liu I T,Hon M H,Teoh L G.The preparation,characterization and photocatalytic activity of rod-shaped CeO_2/ZnO microstructures[J].Ceramics International,2014,40(3):4019-4024.
- [4] Apostolescu G A,Cernatescu C,Cobzaru C,et al.Studies on the photocatalytic degradation of organic dyes using $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ mixed oxides[J].Environmental Engineering & Management Journal,2015,14(2):415-420.
- [5] 李长全,罗来涛,熊光伟. CeO_2/ZnO 复合纳米管的制备及其光催化性能的研究[J].化学学报,2010,68(10):1023-1026.
- [6] Li X,Zhao R,Jiang H,et al.Preparation and catalytic properties of $\text{ZnO-CeO}_2\text{-TiO}_2$ composite[J].Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry,2016,46(5):775-782.
- [7] Subhan M A,Uddin N,Sarker P,et al.Synthesis,characterization,low temperature solid state PL and photocatalytic activi-

ties of $\text{Ag}_2\text{O-CeO}_2\text{-ZnO}$ nanocomposite[J].Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy,2015,151(3):56-63.

- [8] Md Abdus Subhan,Nizam Uddin,Prosenjit Sarker,et al.Photoluminescence,photocatalytic and antibacterial activities of $\text{CeO}_2\text{-CuO-ZnO}$ nanocomposite fabricated by co-precipitation method[J].Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy,2015,149(46):839-850.
- [9] Subhan M A,Ahmed T,Uddin N,et al.Synthesis,characterization,PL properties,photocatalytic and antibacterial activities of nano multi-metal oxide $\text{NiO-CeO}_2\text{-ZnO}$ [J].Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy,2015,136(B):824-831.
- [10] Mohamed R M,Shawky A,Mkhalid I A.Facile synthesis of MgO and Ni-MgO nanostructures with enhanced adsorption of methyl blue dye[J].Journal of Physics & Chemistry of Solids,2017,101(1):50-57.
- [11] Fakhri A,Behrouz S.Comparison studies of adsorption properties of MgO nanoparticles and ZnO-MgO nanocomposites for linezolid antibiotic removal from aqueous solution using response surface methodology[J].Process Safety & Environmental Protection,2015,94(1):37-43.
- [12] Bandara J,Ranasinghe R A S S.The effect of MgO coating on photocatalytic activity of SnO_2 for the degradation of chlorophenol and textile colorants;the correlation between the photocatalytic activity and the negative shift of flatband potential of SnO_2 [J].Applied Catalysis A General,2007,319(1):58-63.
- [13] Bandara J,Kuruppu S S,Pradeep U W.The promoting effect of MgO layer in sensitized photodegradation of colorants on TiO_2/MgO composite oxide[J].Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects,2006,276(1/3):197-202.
- [14] Xu X,Xie L,Li Z,et al.Ternary $\text{MgO}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ heterostructured photocatalysts derived from a layered precursor and visible-light-induced photocatalytic activity[J].Chemical Engineering Journal,2013,221(4):222-229.
- [15] Klubnuan S,Amornpitoksuk P,Suwanboon S.Structural,optical and photocatalytic properties of MgO/ZnO nanocomposites prepared by a hydrothermal method[J].Materials Science in Semiconductor Processing,2015,39(1):515-520.
- [16] 吴限,徐维泽,张宇佳,等. ZnO/CeO_2 复合纳米材料的 Rietveld 全谱拟合物相表征[J].石油化工高等学校学报,2017,30(1):14-17.

收稿日期:2017-07-07

修稿日期:2018-07-24