

Ce 掺杂氧化锌的制备及应用研究

张 进 姜婷婷 蔡君一

(南京晓庄学院环境科学学院, 南京 211171)

摘 要 以醋酸锌和硝酸铈为原料, 采用水热法制备氧化锌(ZnO)纳米棒和铈(Ce)掺杂的 Ce-ZnO 复合材料。并对样品的物理和光学性能进行了表征。以亚甲基蓝溶液为模拟废水, 研究了制得的 ZnO 复合材料的紫外光催化脱色效能。结果表明, 在 Ce 用量为 1.5% (摩尔分数), 紫外光照时间为 50min 条件下, 光催化性能最好, Ce-ZnO 对 100mL 浓度为 10mg/L 的亚甲基蓝(MB)溶液的降解率达到 98.6%, 经过 4 次循环, 对 MB 的降解率仍达 94.1%, 说明材料的光催化稳定性较好。

关键词 光催化, Ce 掺杂, 氧化锌, 亚甲基蓝

Study on synthesis and photocatalysis of Ce-doped ZnO

Zhang Jin Jiang Tingting Cai Junyi

(School of Environmental Science, Nanjing Xiaozhuang University, Nanjing 211171)

Abstract The pure ZnO nanorods and Ce-doped ZnO composites were prepared by hydrothermal method using zinc acetate and cerium nitrate as raw materials. The physical and photophysical properties of samples were characterized. The photocatalytic decolorization of methylene blue (MB) solution was studied under UV irradiation. The results showed that the photocatalytic performance was the best when Ce content was 1.5%. When decolorization time was 50min, the decolorization rate for 100 mL of 10 mg/L MB solution was 98.6%. The photocatalytic efficiency was still 94.1% after the fifth run, indicating that the photocatalytic activity of 1.5% Ce doped ZnO was quite stable without obvious loss during recycling.

Key words photocatalyst, Ce-doping, ZnO, methylene blue (MB)

由于现代工业的高度发展, 许多负面影响随之产生, 致使全球自然环境污染日益严重。其中, 工业废水对环境的污染尤其严重, 给人类健康和动植物生存都带来不可修复的影响^[1]。

近年来, 许多研究表明硫化镉(CdS)、氧化锆(ZrO₂)等半导体材料可以通过利用光能来降解有机污染物, 为污水处理提供更为简便快捷的治理方法。常见半导体光催化剂材料有氧化锌(ZnO)、二氧化钛(TiO₂)和氧化锡(SnO₂)等。在紫外光照射下, 纳米 ZnO 产生的光生电子-空穴对可直接氧化有机物, 因此有较好的光催化活性和杀菌消毒的作用^[2-4]。但是, 紫外光激发的光生电子与空穴容易复合, 导致纳米 ZnO 量子效率比较低^[5-7]。研究表明通过离子掺杂不仅能增强其光催化性能, 而且光化学稳定性、耐腐蚀性及光电效应也都得到了很大的提高, 所以近年来越来越多的科研人员通过研究金

属离子的掺杂来对 ZnO 进行改性, 进而拓宽 ZnO 的应用范围。本研究采用稀土金属离子铈(Ce)掺杂 ZnO, 通过 X 射线衍射(XRD)、漫反射光谱(DRS)对所制备的材料进行了表征, 并以亚甲基蓝(MB)溶液为模拟工业废水, 研究制备的材料在紫外光照射条件下降解 MB 的效能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸锌、氢氧化钠(NaOH)、聚乙二醇、硝酸铈、柠檬酸, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型), 德国 IKA 公司; 聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型), 上海凌科实业发展有限公司; 数显电热恒温干燥箱(101-1S 型), 上海昕仪仪器仪表有限公司; 高速离心机(CR22G 型), 日本日立公司; 氙气灯(CEL-HXF300 型, 300W),

基金项目:中国博士后基金项目(2012M511254); 南京市重点建设学科《环境科学与工程》项目; 南京晓庄学院大学生创新基金项目(2016XSKY034)

作者简介:张进(1972-), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为环境功能材料的制备与应用。

北京中教金源科技有限公司;X-射线衍射仪(XRD, X'TRA型),瑞士ARL公司;扫描电子显微镜(SEM, SU8010型),日本日立公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV2450型),日本Shimadzu公司。

1.2 样品的制备

先分别称取6份2.195g醋酸锌、5g NaOH、1g聚乙二醇和相应量的硝酸铈,而后加入50mL的蒸馏水将其分别溶解。将溶解后的醋酸锌、NaOH、聚乙二醇的混合液采用电动搅拌器(RW 20型,德国IKA公司)搅拌1~2h,待溶液近澄清,将完全溶解后的硝酸铈溶液加入到上述混合溶液中再搅拌30min。将4.25g柠檬酸加入混合溶液中搅拌20min,产生白色沉淀,然后将溶液转移到聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50型,上海凌科实业发展有限公司)中密封,采用数显电热恒温干燥箱(101-1S型,上海昕仪仪器仪表有限公司)150℃保温6h。反应结束后,取出釜内溶液,采用高速离心机(CR22G型,日本日立公司)转速 $\geq 1200\text{r/min}$ 离心,取离心管底部的白色沉淀,用蒸馏水、无水乙醇各洗涤2~3遍,然后将白色沉淀物采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)60℃保温12h,即制得样品,根据ZnO用量(摩尔配合比)的不同,分别制得纯ZnO、1% Ce·ZnO、1.5% Ce·ZnO、5% Ce·ZnO、10% Ce·ZnO、15% Ce·ZnO共6种样品。

1.3 样品的测试

采用X-射线衍射仪(XRD, X'TRA型,瑞士ARL公司)对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, SU8010型,日本日立公司)对样品的形貌进行观察。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV2450型,日本Shimadzu公司)对样品的吸光度进行测试。

光催化活性检测。称取制备好的氧化锌粉末、1% Ce·ZnO、1.5% Ce·ZnO、5% Ce·ZnO、10% Ce·ZnO粉末各0.02g,分别加入到100mL浓度为10mg/L的MB溶液中,放入光催化反应仪中,避光搅拌吸附30min,取样。通入冷却水,打开氙气灯(CEL-HXF300型,300W,北京中教金源科技有限公司),将溶液置于紫外光源下方,光照1h并采用电动搅拌器(RW 20型,德国IKA公司)进行搅拌,每隔10min取样,取完样后采用离心分离取上清液。以1cm石英皿为样品槽,水为参比液。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV2450型,日本Shimadzu公司)测得样品在500~800nm条件下各个样品的吸光度。通过对比MB溶液在不同时间,

664nm处的吸光度的变化,采用公式(1)求得样品对MB溶液的降解率(η)。

$$\eta = (1 - A_t/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为光照时间 $t=0$ 时亚甲基蓝溶液初始的吸光度; A_t 为光照时间 t 时亚甲基蓝溶液的吸光度; η 为降解率,%。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

不同CE掺杂ZnO样品的XRD谱图见图1。从图中(a)谱线可以看出,在 2θ 为 31.73° 、 34.36° 、 36.21° 、 47.46° 、 56.53° 、 62.75° 、 66.29° 和 67.85° 出现衍射峰,各衍射峰均与JCPDSNO. 36-1451一致,归属于六方晶系纤锌矿型结构氧化锌的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)和(112)晶面。从图中(b)谱线可以看出,在Ce的掺杂量较少条件下,未检测到 CeO_2 的特征峰。从图中(c)谱线可以看出,在Ce掺杂量较大条件下,在 $2\theta=28.5^\circ$ 出现1个新的衍射峰,归属于面心立方结构 CeO_2 的(111)晶面特征峰^[8]。

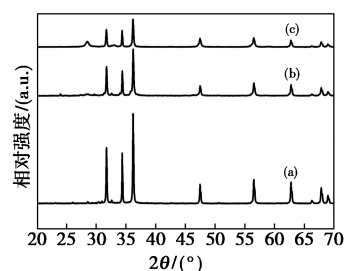


图1 不同CE掺杂ZnO样品的XRD谱图
[(a)ZnO, (B)1.5% Ce-ZnO, (C)15% Ce-ZnO]

2.2 SEM分析

1.5% Ce-ZnO的SEM图见图2。从图可以看出,一些颗粒覆盖在ZnO棒的表面,这是由于 Ce^{3+} (0.087nm)的离子半径大于 Zn^{2+} (0.074nm), Ce^{3+} 难以进入ZnO晶体内部,所以 Ce^{3+} 在ZnO晶体表面形成了原子簇。因为 Ce^{3+} 分布在ZnO表面,导致被包覆的ZnO粒径增加^[9]。



图2 1.5% Ce-ZnO的SEM图

2.3 DRS 分析

ZnO、1.5% Ce-ZnO 的 DRS 谱图见图 3。从图可以看出,ZnO、1.5% Ce-ZnO 对 380nm 以下紫外光均有较强的宽带吸收,但经 Ce 掺杂后,1.5% Ce-ZnO 对 400nm 以上可见光也有一定的吸收,此外由于 Ce 的掺杂,1.5% Ce-ZnO 的吸收边红移(从 ZnO 的 398nm 红移到 1.5% Ce-ZnO 样品的 409nm),这可能是由于稀土 Ce 具有不完全的 4f 轨道和 5d 空轨道,这些部分填充的 4f 轨道掺杂到合适的基体中后,基体的晶体场发生分裂,引起 4f 轨道间的 f-f 光学跃迁,使得掺杂后基体的可见光吸收能力增强,光吸收出现红移。在光催化过程中,元素 Ce 易产生多电子组态,可以有效抑制光生电子和空穴的复合,提高半导体的光催化活性^[10]。

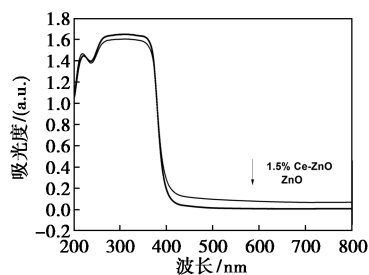


图 3 ZnO、1.5% Ce-ZnO 的 DRS 谱图

2.4 光催化效果分析

采用亚甲基蓝溶液作为模拟废水。紫外-可见吸收光谱显示,亚甲基蓝溶液的最大吸收波长为 664nm。

2.4.1 紫外光催化降解 MB 分析

在 100mL 浓度为 10mg/L 的 MB 溶液,样品用量为 0.2g/L,紫外光照 50min 条件下,不同样品光催化 MB 的降解率曲线见图 4。从图可以看出,在 100mL 浓度为 10mg/L 的 MB 溶液,样品用量为 0.2g/L,紫外光照 50min 条件下,ZnO、1% Ce-ZnO、1.5% Ce-ZnO、5% Ce-ZnO、10% Ce-ZnO 对 MB 溶液的降解率分别为 95.4%、98.2%、98.6%、88.8%、88.0%,其中 1.5% Ce-ZnO 对 MB 的降解

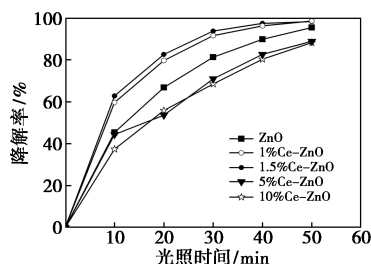


图 4 不同样品光催化 MB 的降解率曲线图

效果最好达到 98.6%,在 Ce 掺杂量 $\geq 5\%$ 条件下,其光催化效果小于纯 ZnO,这是因为较多的 CeO_2 覆盖在 ZnO 表面,又会成为电子-空穴对的复合中心,反而抑制了 ZnO 的光催化活性^[10-11]。

2.4.2 催化剂循环使用分析

在 100mL 浓度为 10mg/L 的 MB 溶液,1.5% Ce-ZnO 用量为 0.2g/L,紫外光照 50min 条件下,1.5% Ce-ZnO 对 MB 进行降解,每循环 1 次光反应,将样品离心分离,回收,洗涤,烘干。循环 4 次,1.5% Ce-ZnO 对 MB 的降解率为 94.0% 以上,最高达到 94.1%。由此表明,制得的 Ce 掺杂 ZnO 的样品具有高的光催化活性及良好的稳定性。

3 结论

采用水热法制备纯 ZnO 和 Ce 掺杂 ZnO 的 Ce-ZnO 催化剂,研究纯 ZnO 和不同 Ce 掺杂量制得的 Ce-ZnO 对 MB 溶液的降解效果。研究结果表明,无论是 Ce 掺杂的 ZnO 还是纯 ZnO 都拥有较好的结晶度,Ce 的掺杂并没有改变 ZnO 的六方纤锌矿结构,但改善了其对光的吸收利用率。与纯 ZnO 相比,Ce 用量为 1.5% 的 Ce-ZnO 的光催化活性最好,在 100mL 浓度为 10mg/L 的 MB 溶液,Ce-ZnO 用量为 0.2g/L,紫外光照 50min 条件下,Ce-ZnO 对 MB 溶液的降解率达到 98.6%,循环使用 4 次,降解率为 94.1%。这是 CeO_2 与 ZnO 纳米管相互作用形成了掺杂能级,增加了有效的电荷分离,提高了 Ce-ZnO 对 MB 的降解性能。

参考文献

- [1] 杨佩.锂掺杂氧化锌纳米带阵列薄膜的制备及其光催化性能研究[D].武汉:华中师范大学,2013.
- [2] Villasenor J, Reyes P, Pecchi G. Photodegradation of pentachloro phenol on ZnO[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1988, 72(3): 105-110.
- [3] Lin F, Liao S C, Huang S W. The do thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology (A) Chemistry, 2005, 174(6): 82-87.
- [4] Sun T J, Qiu J S, Liang C H. Controllable fabrication and photocatalytic activity of ZnO nanobelt arrays[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(3): 715-721.
- [5] Kuo T J, Lin C N, Kuo C L, et al. Growth of ultralong ZnO nanowires on silicon substrates by vaportransport and their use as recyclable photocatalysts[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(21): 5143-5147.

(下转第 258 页)