

快速共沉淀法制备 Ce 掺杂 ZnO 及其日光催化性能研究

张凯龙 施妙艳 倪貌貌 陈佳祎 汤淑利

(浙江万里学院生物与环境学院, 宁波 315100)

摘 要 采用氢氧化钠快速共沉淀法制备了 Ce 掺杂 ZnO, 以模拟日光催化降解罗丹明 B 为指标, 优化 Ce 掺杂比例及煅烧温度, 考察催化剂套用稳定性和适用性, 最后对 Ce 掺杂 ZnO 活性机理进行分析。结果表明: Ce 最佳掺杂摩尔分数为 3%, 500℃煅烧 2h, 对 1.0×10^{-5} mol/L 罗丹明 B 溶液 40min 降解率达到 93.8%, 6 次套用降解率达到 90% 以上, 对仲夏自然阳光和其他染料均有良好的适用性。Ce 掺杂降低了光致空穴-电子复合率, 有效的提升了光催化活性。

关键词 Ce 掺杂, ZnO, 光催化降解, 罗丹明 B

Preparation of Ce doped ZnO by rapid coprecipitation and its solar catalytic property

Zhang Kailong Shi Miaoyan Ni Maomao Chen Jiayi Tang Shuli

(College of Biological and Environmental Sciences, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100)

Abstract A type of cerium doped zinc oxide nano-scale catalyst was prepared by rapid coprecipitation method with sodium hydroxide. The doping ratio of cerium and calcination temperature were optimized by photocatalytic degradation of rhodamine B under simulated solar irradiation, and the stability and applicability of catalyst were investigated. Finally, the activity mechanism of Ce-doped ZnO was analyzed. The results indicated that the optimum amount of substance ratio of cerium was 3%, followed by calcining at 500℃ for 2h. The degradation rate reached to 93.8% in 40min when applied to 1.0×10^{-5} mol/L RhB solution, and it was kept above 90% even after 6 cycles. Meanwhile, with good applicability to natural sunlight irradiation and other dyes. Cerium doping reduced the photo induced hole-electron recombination rate and enhanced the photocatalytic activity efficiently.

Key words cerium doping, zinc oxide, photocatalytic degradation, rhodamine B

为应对传统化石能源枯竭及减少相应污染排放, 以清洁能源太阳能驱动的半导体光催化降解水处理技术在研究和应用层面受到广泛关注, 是传统物理、化学和生物水处理方法的重要补充, 是未来水处理技术发展的重要方向^[1-3]。

光催化剂在光照条件下产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 等活性氧化基团, 和污染物发生复杂的氧化还原反应, 最终降解为无机离子实现矿化。相比目前商业光催化剂 TiO_2 , ZnO 中锌元素储量丰富、来源广泛、制备简单、成本低廉, 是光催化剂的重要潜在来源。ZnO 室温禁带宽度为 3.37eV, 只有在波长小于 387nm 的紫外光照射下才能产生电子-空穴对, 同时较高的电子-空穴复合率限制了其在太阳能驱动光催化降

解水处理领域的应用^[4-6]。

目前 ZnO 改性主要有非金属、金属和有机物掺杂复合等方法^[7-12], 其中稀土金属离子掺杂活性提升显著^[13-14], 但目前普遍采用的是有机胺分解沉淀法、有机酸盐热解法等, 步骤多、试剂消耗大、制备成本高, 不利于 ZnO 催化剂推广和应用^[15-17]。自然阳光普遍易得、绿色清洁, 是光催化降解技术的理想光源和最终落脚点, 因此研究催化剂的日光催化性能对应用极为必要。本研究以乙酸铈和硝酸铈为原料, 采用氢氧化钠快速共沉淀法制备了 Ce 掺杂 ZnO 催化剂, 以罗丹明 B 为模型污染物, 模拟日光催化降解率为指标, 优化了 Ce 掺杂量和煅烧温度, 评价了催化剂稳定性及适用性, 以期对日光催化降

基金项目: 浙江省分析测试科技计划项目(2018C37046); 浙江省“生物工程”一流学科项目(ZS2017007); 浙江万里学院 2018 年课堂教学改革项目(kg2018014)

作者简介: 张凯龙(1984-), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为光催化降解水处理技术。

解染料废水研究及应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要材料与仪器

二水乙酸锌、六水硝酸铈,均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司;罗丹明 B、三水乙酸钠、冰醋酸、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲基橙、亚甲基蓝,均为指示剂,国药集团化学试剂有限公司。

陶瓷纤维马弗炉(TM-3014P 型),北京盈安美诚科学仪器有限公司;低温恒温槽(DC-1006 型),宁波天恒仪器厂;离心机(5404R 型),德国 Eppendorf 公司;紫外-可见分光光度计(UV3200 型),上海美谱达仪器有限公司;日光模拟灯(ULTRA-VITA-LUX 型,标识功率 300W,315~400nm;辐射功率 13.6W,280~315nm 辐射功率 3.0W),欧司朗(中国)照明有限公司;荧光光谱仪(F4600 型),日本日立公司。

1.2 Ce 掺杂 ZnO 制备

圆底烧瓶中投加 0.04mol 二水乙酸锌和相应铈锌摩尔比的六水硝酸铈,用 100mL 1:1乙醇 80℃ 加热回流溶解,剧烈搅拌下加入溶有 0.08mol 氢氧化钠的 100mL 1:1乙醇,搅拌 8h 后离心,无水乙醇洗涤 3 次,80℃ 烘箱干燥,研磨后在马弗炉煅烧 2h (煅烧温度分别为 200℃、300℃、400℃ 和 500℃),自然冷却至室温得到一系列 Ce 掺杂 ZnO 粉体,其中 Ce 的摩尔分数分别为 0%、0.5%、1%、2%、3% 和 4%。

1.3 光催化性能测定

罗丹明 B 水溶液最大吸收波长 554nm,在 $0.05 \sim 1.2 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内线性良好,标准曲线方程 $A = 1.067c + 0.003$,采用分光光度法监测罗丹明 B 浓度的变化情况。

模拟日光催化降解实验装置见图 1,其中日光模拟灯距离液面 30cm,罗丹明 B 溶液以相应 pH 的缓冲溶液配制,夹层烧杯通入恒温循环水保持反应体系温度稳定,降解条件经优化,设置降解溶液 pH=7,温度 30℃。

实验时烧杯加入 100mL 1.0×10^{-5} mol/L 罗丹明 B 溶液,投加 0.1g 催化剂,在暗处磁力搅拌 30min 吸附平衡后,置于预热后的日光模拟灯下,同时开始计时。0~30min 每隔 5min 取 1 次 0.8mL 混合液,离心后测定上清液吸光度,30~90min 每隔 10min 取样测定 1 次,90min 后每隔 30min 取样测

定 1 次。光催化罗丹明降解速率为 c/c_0 曲线斜率,降解率(η ,%)由式(1)计算。

$$\eta = (1 - c/c_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_0 和 c 为罗丹明 B 水溶液的初始浓度和降解后的浓度, mol/L。

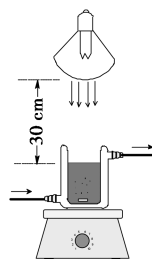


图 1 模拟日光催化降解实验装置图

2 结果与讨论

2.1 Ce 掺杂 ZnO 优化制备

Ce 掺杂量对催化剂活性影响显著,在催化剂投加量为 0.1g/100mL 条件下,考察 Ce 含量对催化剂降解活性的影响,结果见图 2。由图 2 和式(1)可得,模拟日光对罗丹明 B 溶液的降解率分别为 92.0%(60min)、96.4%(60min)、94.3%(50min)、95.2%(50min)、93.5%(40min) 和 93.8%(40min),罗丹明 B 降解率随 Ce 含量增加逐渐增大,考虑到原子经济性,Ce 含量为 3% 时较为合适,Ce 含量增加有助于降低催化剂电子-空穴复合几率,提高电子-空穴及自由基浓度,继续增加 Ce 含量到 4% 时活性提升并不显著,且降解速率略有下降,这可能是由于过量的铈掺杂导致锌及氧缺陷增加,过量的铈可能转变为新的电子-空穴复合中心。最佳掺杂量 3% 与部分相关研究结果 2% 略有不同,这可能是由于制备方法及催化剂结构形态不同所致^[18-20]。

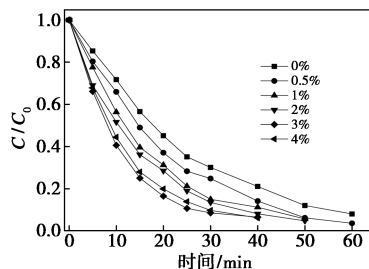


图 2 Ce 含量对催化剂降解活性的影响

煅烧处理使 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 热解完全,同时有助于改善晶型,提高催化剂活性。将 Ce 含量为 3% 的 ZnO-Ce 催化剂置于 200℃、300℃、

400℃和500℃的马弗炉中煅烧2h,应用于光催化降解罗丹明B,结果见图3。由图3和式(1)可得,模拟日光对罗丹明B的降解率分别为93.8%(80min)、93.8%(60min)、94.8%(50min)和93.8%(40min),500℃热处理2h降解率达到最佳。其后,继续增加热处理温度,催化剂活性提升并不明显,同时会增加能源消耗和处理时间。所以最佳条件为500℃热处理2h。

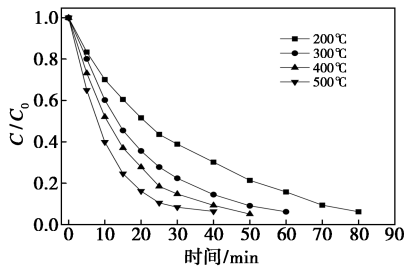


图3 热处理温度对催化剂降解活性的影响

2.2 Ce 掺杂 ZnO 催化剂的稳定性及适用性分析

套用稳定性是衡量催化剂优劣的重要指标,光催化剂普遍存在光腐蚀、化学腐蚀等缺点导致活性下降,为考察 ZnO-Ce 催化剂的套用稳定性,按图4方法,观察吸光度的变化情况,在烧杯加入适量罗丹明B储备液和水调整至总体积100mL,吸光度与初始时相同,继续进行光催化降解实验,结果见图5。由图5和式(1)可得,Ce 掺杂 ZnO 催化剂重复套用6次的降解率分别为95.5%(50min)、94.5%(80min)、93.1%(80min)、92.7%(80min)、93.5%(120min)和92.5%(120min),第1次套用对活性影

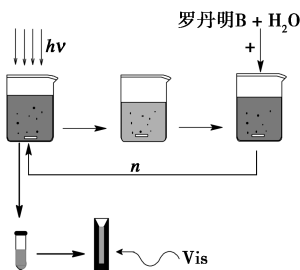


图4 Ce 掺杂 ZnO 催化剂套用稳定性测试示意图

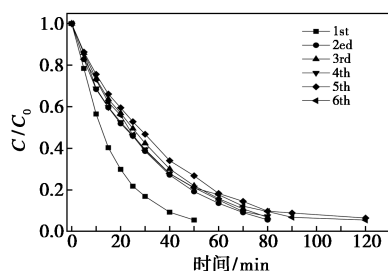


图5 Ce 掺杂 ZnO 催化剂重复套用稳定性变化趋势图

响较大,这可能是由于部分高活性位点因沉积、光腐蚀及化学腐蚀造成。第2—6次,Ce 掺杂 ZnO 催化剂降解率较为稳定,保持在90%以上,表明 Ce 掺杂 ZnO 催化剂性质稳定。

进一步考察 Ce 掺杂 ZnO 催化剂对其他染料的催化活性,分别投加 0.1g Ce 掺杂 ZnO 催化剂到100mL 1.0×10^{-5} mol/L 罗丹明B溶液、亚甲基蓝溶液和甲基橙溶液中,日光模拟灯光催化降解,结果见图6。由图6和式(1)可得,罗丹明B降解率为93.5%(40min)、亚甲基蓝降解率为93.9%(25min)、甲基橙降解率为74.5%(120min),表明 Ce 掺杂 ZnO 催化剂对3种染料均具有良好的适用性。在相同条件下,甲基橙降解速率最慢,这可能是由于甲基橙结构较为稳定较难降解,同时降解条件并非甲基橙最佳条件,延长降解反应时间,甲基橙可得到较高的降解率。

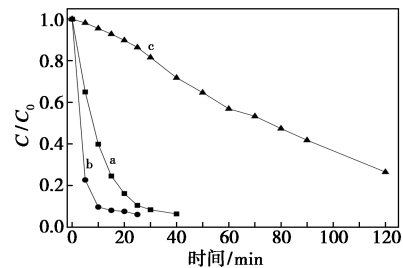


图6 Ce 掺杂 ZnO 催化剂对罗丹明B(a)、亚甲基蓝(b)和甲基橙(c)的降解变化趋势图

为考察 Ce 掺杂 ZnO 催化剂在自然阳光下的催化活性,在仲夏阳光条件下,分别进行 ZnO、Ce 掺杂 ZnO 催化剂及催化剂空白实验,结果见图7。由图7和式(1)可得,未添加催化剂的罗丹明B降解率仅为7.4%(8h),ZnO 催化罗丹明B降解率为92.2%(90min),ZnO-Ce 催化罗丹明B降解率为96.4%(70min),表明催化剂对自然阳光光催化具有良好的适用性。

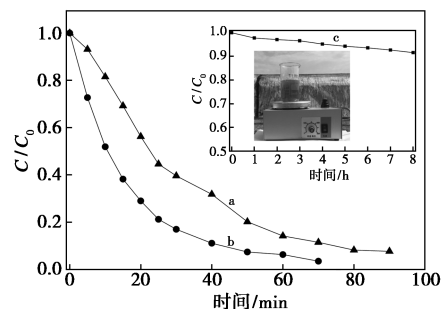


图7 ZnO(a)、Ce 掺杂 ZnO 催化剂(b)和空白实验(c)催化降解罗丹明B(仲夏阳光下)的变化趋势图
(插图为空白实验)

2.3 Ce 掺杂 ZnO 催化剂的活性机理

光催化剂改性主要着眼于降低光生电子-空穴复合和扩展光响应范围,为探索 Ce 掺杂 ZnO 催化剂活性提升的原因,将光学和石英玻璃加盖在反应器顶部进行滤波降解,结果见图 8。由图 8 插图可见,石英玻璃在整个波长区间均具有良好的透过性,光学玻璃在 380nm 以上的可见光区间透过率良好,而具有较高能量的 280~380nm 光线透过率急剧下降,280nm 以下短波高能量紫外线在光学玻璃中的透过率接近 0。由图还可见,光学玻璃滤光后透过光强度变弱,空穴-电子及活性氧化物产生速率降低,ZnO 和 Ce 掺杂 ZnO 催化剂对罗丹明 B 的降解率大幅下降,但 ZnO 对罗丹明 B 的降解率略高于 Ce 掺杂 ZnO 催化剂,可能是由于 Ce 掺杂并未提高 Ce 掺杂 ZnO 催化剂在可见光区的响应性,相反 Ce 掺杂后减少了 ZnO 的总量导致光催化速率略有下降;而石英玻璃滤光后,Ce 掺杂 ZnO 催化剂的催化降解活性显著高于 ZnO,综合推断催化剂活性提升主要源于掺杂有效降低了光致空穴-电子复合几率。

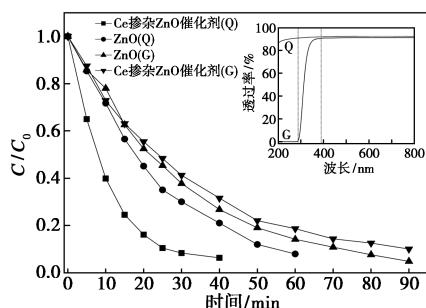


图 8 光线组成对光催化降解罗丹明 B 的影响
(插图为石英玻璃和光学玻璃透光率)
(Q 为石英玻璃;G 为光学玻璃)

图 9 为 ZnO 及 5 种 Ce 掺杂 ZnO 催化剂的光致发光谱图。由图可知,Ce 掺杂 ZnO 发光强度明显低于未掺杂 ZnO,表明 Ce 掺杂促进了电子-空穴分离,减少了催化剂表面光生电子和空穴的复合几率,和滤光实验结果一致。Ce 含量从 0.5% 增加到

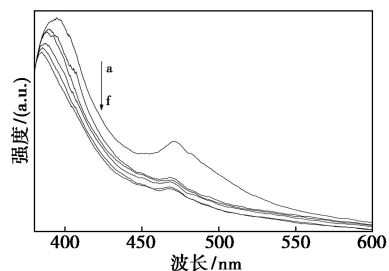


图 9 ZnO 及 5 种 Ce 掺杂 ZnO 催化剂的光致发光谱图
(a:0%;b:0.5%;c:1.0%;d:2.0%;e:4.0%;f:3.0%)

3%,Ce 掺杂 ZnO 催化剂的发光强度逐渐降低,适量掺杂有利于延长电子-空穴的寿命,减少重组,但 Ce 含量 4% 时发光强度强于 Ce 含量 3% 时,表明过量掺杂元素可能会提供新的复合位点,加速复合,3% 含量为最优值,和图 2 实验结果一致。

3 结论

以乙酸锌和硝酸铈为原料,采用氢氧化钠快速共沉淀法快速制备了 Ce 掺杂 ZnO 催化剂,Ce 最佳掺杂摩尔分数为 3%,500℃ 煅烧 2h,模拟日光为光源,对 1.0×10^{-5} mol/L 罗丹明 B 溶液 40min 降解率达到 93.8%,6 次套用降解率达到 90% 以上,显示出良好的稳定性,对自然阳光和其他染料光催化降解均具有良好的适用性。Ce 掺杂降低了电子-空穴复合率,显著地提高了 Ce 掺杂 ZnO 催化剂的光降解活性。

参考文献

- [1] Chong M N, Jin B, Chow C W K, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review[J]. Water Research, 2010, 44(10): 2997-3027.
- [2] Qu X L, Alvarez P J J, Li Q L. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment[J]. Water Research, 2013, 47(12): 3931-3946.
- [3] Natarajan S, Bajaj H C, Tayade R J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 65: 201-222.
- [4] Pelaez M, Nolan N T, Pillai S C, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 125: 331-349.
- [5] Lee S Y, Park S J. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(6): 1761-1769.
- [6] Lee K M, Lai C W, Ngai K S, et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review[J]. Water Research, 2016, 88: 428-448.
- [7] Lavand A B, Malghe Y S. Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped zinc oxide nanospheres[J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2015, 3(3): 305-310.
- [8] Sudrajat H, Hartuti S. Easily separable N-doped ZnO microspheres with high photocatalytic activity under visible light [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 102: 319-323.

- [9] Rokesh K, Mohan S C, Karuppuchamy S, et al. Photo-assisted advanced oxidation processes for Rhodamine B degradation using ZnO-Ag nanocomposite materials[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(3): 3610-3620.
- [10] Kumar R, Umar A, Rana D S, et al. Fe-doped ZnO nanoellipsoids for enhanced photocatalytic and highly sensitive and selective picric acid sensor[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 102: 282-288.
- [11] Beura R, Pachaiappan R, Thangadurai P. A detailed study on Sn^{4+} doped ZnO for enhanced photocatalytic degradation[J]. Applied Surface Science, 2018, 433: 887-898.
- [12] Anirudhan T S, Shainy F, Manasa M A. Fabrication of zinc oxide nanorod incorporated carboxylic graphene/polyaniline composite and its photocatalytic activity for the effective degradation of diuron from aqueous solutions[J]. Solar Energy, 2018, 171: 534-546.
- [13] Kumar M P, Josephine G A S, Tamilarasan G, et al. Rare earth doped semiconductor nanomaterials and its photocatalytic and antimicrobial activities[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(4): 3907-3917.
- [14] Cerrato E, Gionco C, Berruti I, et al. Rare earth ions doped ZnO: synthesis, characterization and preliminary photoactivity assessment[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2018, 264: 42-47.
- [15] Zhang C L, Li J J, Li S Y. Photocatalytic degradation of pefloxacin in water by modified nano-zinc oxide[J]. Materials Letters, 2017, 206: 146-149.
- [16] Šarić A, Despotović I, Štefanić G. Solvothermal synthesis of zinc oxide nanoparticles: a combined experimental and theoretical study[J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1178: 251-260.
- [17] Jeyasubramanian K, Hikku G S, Sharma R K. Photo-catalytic degradation of methyl violet dye using zinc oxide nanoparticles prepared by a novel precipitation method and its anti-bacterial activities[J]. Journal of Water Process Engineering, 2015, 8: 35-44.
- [18] 余长林, 杨凯, 余济美, 等. 稀土 Ce 掺杂对 ZnO 结构和光催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2011, 27(2): 505-512.
- [19] 汪应灵, 谢友海, 薛载坤, 等. Ce 掺杂 ZnO 纳米晶的光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(4): 917-920, 931.
- [20] Kumar R, Umar A, Kumar G, et al. Ce-doped ZnO nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of direct red-23 dye[J]. Ceramics International, 2015, 41(2): 7773-7782.

收稿日期: 2018-12-10

(上接第 192 页)

为原料,制备了 TiO_2 光催化材料,可将陶瓷负载 TiO_2 的制备及负载一次完成。反应的最佳条件为:在 300W 汞灯照射下,当苯酚初始质量浓度为 50mg/L,溶液初始 $\text{pH}=7$,光照距离为 11cm 时,陶瓷负载 TiO_2 光催化剂对苯酚的降解率较高。 $\text{pH}=7$ 时有利于反应的进行,处理效果较好。反应机理为 TiO_2 受光照射后,产生光生电子-空穴对,使苯酚得到还原。

参考文献

- [1] 舒启溢,邱俊明,张玉英,等.光催化氧化降解处理有机废水研究进展[J].广东化工,2010,37(4):126-127.
- [2] 李林,冯杨阳,黄琼,等. TiO_2 基光催化剂开发及在环境治理中应用[J].化工新型材料,2016,44(11):232-234.
- [3] 熊建中,李茂康.农药生产废水的治理[J].南昌大学学报,2002,24(4):56-58.
- [4] 王志,李星辉.二氧化钛/碳纳米管复合光催化剂的制备及性能研究[J].无机盐工业,2017,49(8):42-45.
- [5] 华小梅,江希流,等.高效微生物在农药废水治理中的应用[J].污染防治技术,1999(3):149-151.
- [6] 胥维昌.我国农药废水治理现状及展望[J].化工进展,2000,19(5):18-23.
- [7] Gu T TL, Weng H R, Wang H Q, et al. The enhanced performance of ceria with surface sulfation for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. Communications, 2010, 12(4): 310-313.
- [8] 金重阳,郑玉峰.光催化降解水中有机污染物[J].上海化工,2003,31(3):12-15.
- [9] 刘乃瑞,刘桂秋,张鹤飞,等. TiO_2 对水中表面活性剂光催化分解的特性研究[J].陕西师范大学学报,2005,33(3):71-74.
- [10] 张天永,范巧芳,曾森,等.耐晒大红与表面活性剂双组分光催化降解[J].物理化学学报,2007,23(11):1803-1807.
- [11] Amat A M, Arques A, Miranda M A, et al. Photo Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant[J]. Solar Energy, 2004, 77(5): 559-566.
- [12] 许雪棠,梁燕燕,何熙璞,等. $\text{Lu/Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化剂的制备及其降解含酚废水的性能[J].无机盐工业,2017,49(8):79-82.

收稿日期: 2018-11-21